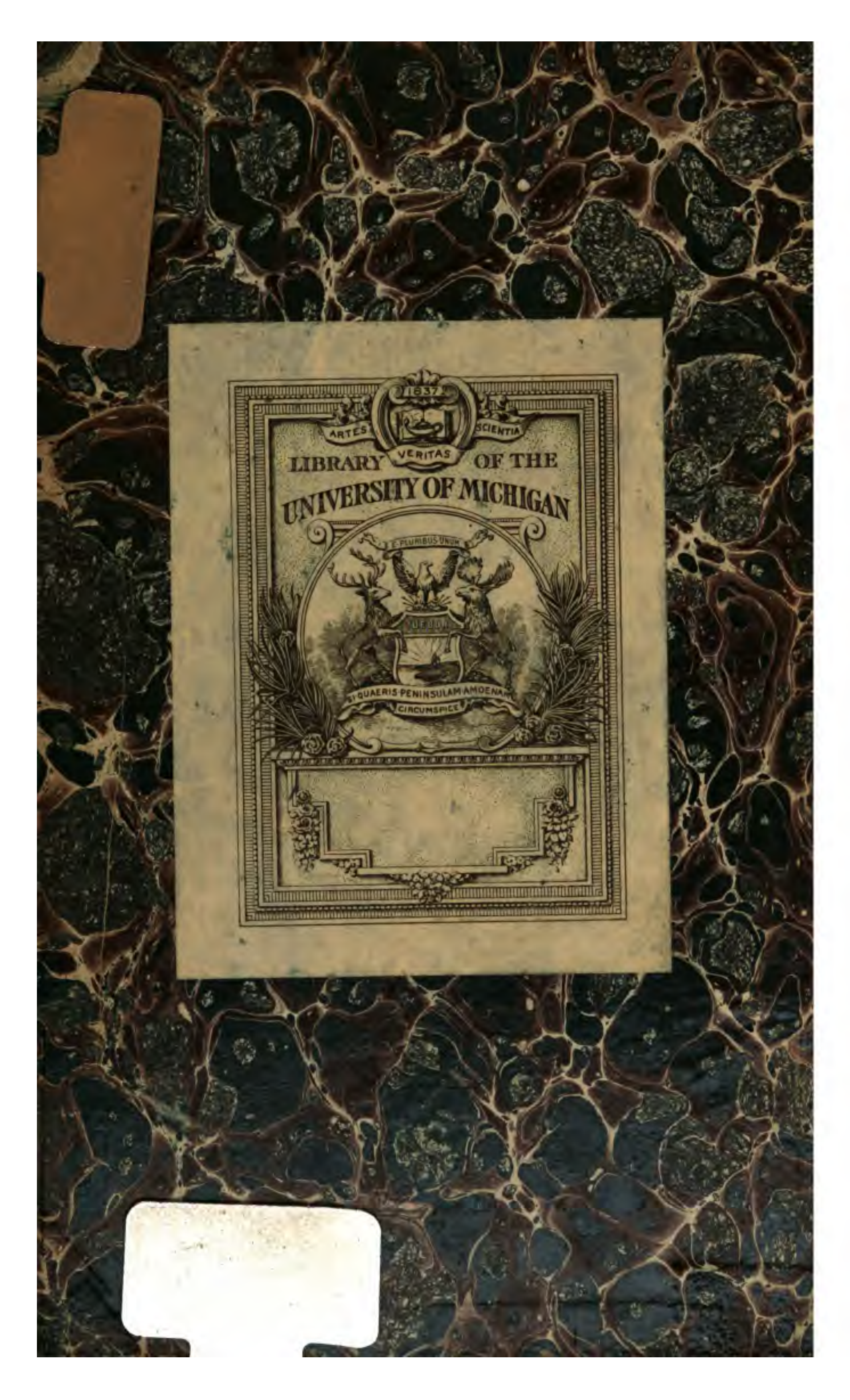

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTNEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDFÜNFZEHNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXXXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 26. *Januar* 1870.)

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 28. *Februar* 1870.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 29. *März* 1870.)

Viertes Stück

(*Geschlossen am* 25. *April* 1870.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von J. Stahl in diesem Bande.

S. 258 Z. 6 v. u.: nach »$\lambda' = 0$« schalte ein: »und x und x' geht über in $-x$, $-x'$«.

S. 261 Z. 2 v. o.: noch »Es ist nun« schalte ein: »da die Y im Sinn der Schwere gerechnet werden.«

S. 261 Z. 3 v. o. lies:

$$\delta [\int Y \partial V] = -\frac{k^2}{2} \delta X_0 + \int_{X_1}^{X_0} Y \partial Y \delta X.$$

S. 261 Z. 2, 9, 13 v. u.: statt: $+\frac{gc}{2} k^2$ lies $-\frac{gc}{2} k^2$.

S. 261 Z. 8, 12 v. u.: statt $+gcY$ lies $-gcY$.

Zum Aufsatz von Poggendorff in diesem Bande.

S. 464 Z. 15 v. u. lies: Schliefsungsfunken statt: Schliefsungswinkel

Zum Aufsatz von Mos ebendaselbst.

S. 497 Z. 1 v. o. sind die Worte »das Licht« zu streichen.

1870. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

I. *Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten;*

von G. Quincke.[1])

I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten.

1.

Aehnliche Betrachtungen, wie man sie für die freie, d. h. vom luftleeren Raum oder Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit angestellt hat, lassen sich auch für die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten anstellen.

Ich werde im Folgenden dieselben Bezeichnungen, wie in meinen früheren Mittheilungen über Capillaritäts-Erscheinungen[2]) benutzen, und die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_1 oder P_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 beziehen durch den unteren Index 1 oder 2 unterscheiden, die Gröfsen, welche sich auf einen Punkt P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 beziehen, durch den doppelten unteren Index 12.

Bezeichnen R und R' den kleinsten und gröfsten Krümmungsradius in dem Punkte P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, so läfst sich durch analoge Betrachtungen wie bei freien Flüssigkeitsoberflächen[3]) zeigen, dafs in der Richtung der nach der concaven

1) Im Auszuge der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt im October 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 1 bis 48. 1858. Ib. Bd. 134, S. 356 bis 367. 1868. Ib. Bd. 135, S. 621 bis 646. Ib. Bd. 138, S. 141 bis 155. 1869.

3) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 135. S. 623. 1868.

Seite der Oberfläche gelegenen Oberflächen-Normalen im Punkte P_{12} ein Druck stattfindet

$$p_{12} = K_{12} + \frac{H_{12}}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Die Gröfsen K_{12} und H_{12} hängen nicht allein von der gegenseitigen Wirkung zweier Theilchen derselben Flüssigkeit gegeneinander ab, sondern auch von der Wirkung, die die Theilchen der Flüssigkeit 1 in sehr kleiner Entfernung auf die Theilchen der Flüssigkeit 2 ausüben, und umgekehrt.

Man übersieht aus der Form dieser Gl. 1, dafs die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten ebenso, wie die freie Oberfläche einer Flüssigkeit, so klein wie möglich seyn wird, dafs in der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten eine gewisse Spannung herrschen wird, wie in einer gespannten Membran, die in allen Punkten derselben dieselbe ist, und durch die Constante $\frac{H_{12}}{2}$ oder wie im Folgenden statt dessen gewöhnlich gesagt werden wird, durch α_{12} gemessen wird.

Der Randwinkel ω_{12}, unter dem das letzte Element der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 eine feste Wand schneidet, wird nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängen, und unabhängig seyn von der Gestalt der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberfläche und der Gestalt der festen Wand.

Die Gröfse K_{12}, der Normaldruck in der ebenen gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 läfst sich ebenso wenig wie der Normaldruck K_1 oder K_2 in der ebenen freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 bestimmen, sobald die Relation besteht

$$K_1 - K_2 = K_{12} = - K_{21}.$$

Das per Längeneinheit der Durchschnittslinie einer festen verticalen Wand und der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten getragene Gewicht ist

$$G_{12} = \frac{H_{12}}{2} \cos \omega_{12} = \alpha_{12} \cos \omega_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 2,$$

eine constante Gröfse, die nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängt.

α_{12} ist die in Milligrammen gemessene Spannung, welche auf eine Strecke der gemeinschaftlichen Oberfläche von der Breite eines Millimeters ausgeübt wird.

Die im Vorstehenden aufgeführten Sätze lassen sich wie die für freie Flüssigkeitsoberflächen geltenden entweder aus der Annahme von Molecularkräften herleiten, nach Art der Laplace'schen Betrachtungen, oder aus der Annahme einer Oberflächenspannung nach Art der Betrachtungen von Thomas Young.

2.

Die Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten sind, abgesehen von den bekannten Plateau'schen Versuchen [1]) über die Gleichgewichtsfiguren von Oeltropfen in wäfsrigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht, nur sehr wenig untersucht worden.

Gay-Lussac [2]) beobachtete in einem Capillarrohr die Depression des Quecksilbers, wenn Wasser oder wasserhaltiger Alkohol auf dasselbe gegossen wurde, Bède [3]) die Steighöhe von Wasser oder Schwefelsäure in Capillarröhren, wenn über diese Flüssigkeiten in der Capillarröhre noch Steinöl, oder von Chloroform, wenn über dieses noch Wasser gebracht wurde.

Thomas Young [4]) fand, dafs eine kleine Menge Oel auf die Wasseroberfläche in einer Capillarröhre gebracht, die gemeinsame Steighöhe verminderte.

In diesen Versuchen hat man aber zwei unbekannte Gröfsen, die Oberflächencohäsion α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten und den Randwinkel

1) J. Plateau, *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pésanteur. Sér. I — XI. Mém. d. Brux. t. XVI — XXXVII.* 1842 — 68. 4°.

2) Laplace, *Oeuvres IV, p.* 496 und 524.

3) *Mém. cour. Brux.* XXX, *p.* 187. 1860.

4) *Encyclopaedia Brittannica. Cohesion. Sect. II*, 1816. — *Young Works by Peacock I, p.* 463. 1855.

ω_{12}, der, wie ich weiter unten (§. 10) zeigen werde, nicht immer 0° oder 180° ist. Aus Beobachtung der Steighöhe läfst sich nur das Product $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ bestimmen.

Ich selbst [1]) habe die Höhe von Quecksilbertropfen in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gemessen, ohne jedoch daran weitere Schlüsse über die Oberflächen-Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche jener Flüssigkeiten zu knüpfen.

Endlich hat Guthrie [2]) in verschiedenen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten herabtropfen lassen und die Gröfse dieser Tropfen gemessen.

Selbst in den wenigen Fällen, für welche Versuche vorliegen, hat man eine Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nicht nachgewiesen, zum Theil weil man aufser den oben erwähnten Sätzen und der Annahme $\omega_{12} = 0°$ oder 180°, auch noch Relationen annahm zwischen den Gröfsen α_1 α_2 und α_{12}, welche, wie ich im Folgenden zeigen werde, durchaus nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

Die Unrichtigkeit der gewöhnlich angenommenen Relation $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_{12}$ ergiebt übrigens schon die einfache Ueberlegung, dafs für zwei in jedem Verhältnifs mischbare Flüssigkeiten die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche $\alpha_{12} = 0$ ist, während sie z. B. für Wasser und absoluten Alkohol $8 - 2{,}5 = 5^{mgr}{,}5$ seyn sollte.

Der von Poisson [3]) aufgestellte Satz, dafs das in einer Capillarröhre gehobene Gewicht nur von der unteren Flüssigkeit abhängen soll, ist daher auch nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Thomas Young setzte die Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten proportional der Differenz [4]) oder dem Quadrate [5]) der Differenz ihrer

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 38. 1858.

2) *Proc. Roy. Soc. XIII*, *p.* 444. *XIV*, *p.* 22. 1865. Im Auszuge Pogg. Ann. Bd. 131, S. 141. 1867.

3) Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire p.* 142.

4) *Young Works I*, *p.* 435. 1855. *Encycl. Britt. Cohesion Sect. II*, 1816.

5) *Ib. p.* 463.

Dichtigkeiten. Diefs ist jedoch ebenfalls nicht in Uebereinstimmung mit den weiter unten (§. 10) beschriebenen Versuchen.

Ein Zahlenwerth für die Gröfse α_{12}, die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten, wird meines Wissens nirgends gegeben.

3.

Nennt man z den verticalen Abstand eines Punktes P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten vom spec. Gewicht σ_1 und σ_2 von dem horizontalen Theile der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und läfst die positive z-Axe mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfallen, so folgt aus Gl. 1 und dem Satze der Hydrostatik, dafs in einer Horizontalebene im Innern derselben Flüssigkeit überall derselbe Druck seyn mufs, die Gleichung

$$(\sigma_1 - \sigma_2)\, z = \alpha_{12}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Diese Gl. würde sich z. B. auf den Fall beziehen, wo ein flacher Quecksilbertropfen in Wasser auf eine horizontale Unterlage gegossen ist. Hat dieser Tropfen grofsen Durchmesser, oder ist er in eine muldenförmige Rinne gegossen, so ist R' sehr grofs, $\frac{1}{R'}$ gegen $\frac{1}{R}$ zu vernachlässigen, und die Gl. 3 wird

$$z = \frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2}\,\frac{1}{R} = \frac{a_{12}^2}{2} \cdot \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad 4,$$

wo die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten

$$a_{12}^2 = \frac{2\,\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

statt der Capillaritäts-Constante oder Oberflächen-Spannung α_{12} eingeführt ist.

Die Integration der Gl. 4 giebt

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = \text{const} - \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = 1 - \cos o_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

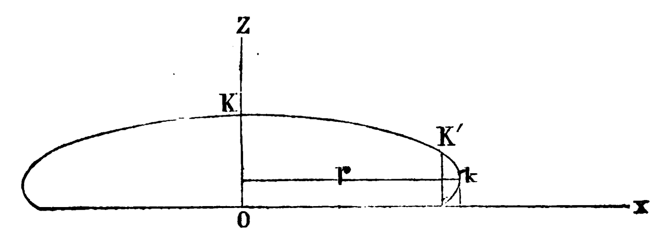
wo o_{12} der Winkel ist, den das Curvenelement des Meridianschnitts der Oberfläche mit der horizontalen x Axe bildet. Für die horizontale obere Tropfenfläche sind z und o_{12} gleichzeitig $= 0$.

Für ein verticales Curvenelement des Meridianschnitts wird

$$z = \bar{z} \qquad o_{12} = 90^0$$

$$\frac{\bar{z}^2}{a^2} = 1 \qquad a_{12} = \bar{z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

d. h. *die in Millimetern gemessene verticale Entfernung des horizontalen von dem verticalen Element der Meridiancurve* (des Punktes K von dem Punkte k der nebenstehenden Figur, weswegen auch in der Folge diese Entfernung immer



mit $K - k$ bezeichnet werden soll) *giebt in das Quadrat erhoben die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und durch Multiplication mit der halben Differenz der specifischen Gewichte die Capillaritäts-Constante* α_{12} *oder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränze beider Flüssigkeiten.*

Die Gleichung 7 gilt auch, und zwar in aller Strenge, wenn eine Flüssigkeit an eine verticale ebene Wand sich mit dem Randwinkel 180° anlehnt, z. B. Quecksilber an ein verticales von Alkohol oder Wasser benetztes Planglas.

Liegt der Tropfen auf einer horizontalen Unterlage, und bezeichnet man die verticale Entfernung der Tropfenkuppe K und des verticalen Meridianelementes k von der horizontalen Unterlage ebenfalls durch K und k, so ist

$$K - k = a_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$K = z_{o_{12} = \omega_{12}} = a_{12} \sqrt{1 - \cos \omega_{12}} \quad . \quad . \quad 9.$$

wo ω_{12} der Winkel ist, unter welchem das letzte Element der Tropfenoberfläche die horizontale Unterlage schneidet. Durch Combination der Gleichung 8 und 9 läfst sich a_{12} und $\cos \omega_{12}$ berechnen.

Wird die horizontale Unterlage von der Flüssigkeit 2 benetzt, was häufig vorkommt, so ist

$$\omega_{12} = 180^0$$

$$K = a_{12} \sqrt{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Je nachdem $\sigma_1 >$ oder $< \sigma_2$ werden z, K und k positiv oder negativ seyn. Ein Oeltropfen in Wasser unter einer horizontalen mit Wasser benetzten Glasplatte hat dieselbe Gestalt wie ein Wassertropfen in Oel auf einer horizontalen mit Oel benetzten Unterlage u. s. f.

Man übersieht sofort, dafs die Gleichungen 2 bis 9 in die für freie Flüssigkeitsoberflächen übergehen, wenn σ_2 oder $\sigma_1 = 0$ gesetzt wird. Im ersten Falle hätte man Tropfen in freier Luft oder dem luftleeren Raum, im zweiten Falle Luftblasen, die gegen eine horizontale oder schwach gewölbte Wand sich anlehnen. Natürlich werden die Gröfsen K k und z in dem zweiten Falle stets negativ.

Eine Luftblase in Wasser unter einem horizontalen benetzten Planglas hat dieselbe Gestalt, wie ein Wassertropfen auf einer horizontalen Unterlage, die er gar nicht benetzt, z. B. auf einem wollenen Tuch oder einer mit Lycopodiumpulver bestäubten Glasplatte.

Mifst man den verticalen Abstand $-(K - k)$ der unteren Kuppe einer Luftblase und des verticalen Meridianelementes ihrer Oberfläche, so erhält man a_2, mifst man die Entfernung $-K$ der Kuppe der Luftblase von der horizon-

fälen durch die Flüssigkeit 2 vollständig benetzten Glasplatte, so erhält man $a_2\sqrt{2}$.

Es giebt diefs eine Methode, die Capillar-Constanten durchsichtiger Flüssigkeiten zu bestimmen, die den grofsen Vorzug hat, dafs die betreffende Flüssigkeit nur mit Luft in Berührung kommt, und die freie Flüssigkeitsoberfläche so viel wie möglich vor Verunreinigungen geschützt ist, die selbst in geringer Menge, wie ich weiter unten zeigen werde, die Oberflächenspannung oder Capillaritäts-Constante erheblich zu klein erscheinen lassen können.

4.

Um die Capillar-Constanten der im Folgenden auch nach anderen Methoden untersuchten Flüssigkeiten mit den aus der Beobachtung von capillaren Steighöhen h abgeleiteten Werthen vergleichen zu können, wurden diese in folgender Weise bestimmt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Fäden von passender Weite gezogen, oben zugeschmolzen, und mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben, die das von dem Glasfaden gebildete Capillarrohr auf einem reinen 10^{mm} breiten und 100 bis 300^{mm} langen Spiegelglasstreifen festhielten. Der Spiegelglasstreifen trug eine eingeätzte Millimetertheilung, und wurde mit dem unteren Ende der Capillarröhre gleichzeitig in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Höhe h, bis zu welcher letztere, sobald das obere zugeschmolzene Ende des Capillarrohres abgeschnitten wurde, sich über das horizontale Flüssigkeitsniveau erhob, wurde an der vertical gestellten Millimetertheilung mit einem horizontalen Fernrohr abgelesen, das Capillarrohr an der Stelle, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchschnitten und der gröfste und kleinste Durchmesser der Schnittfläche durch ein Mikroskop mit Ocular-Mikrometer bestimmt. Das letztere hatte 100 Scalentheile, von denen noch Zehntel zu schätzen waren.

1 Scalentheil entsprach je nach der angewandten Vergrößserung $0^{mm},007$ bis $0^{mm},001$. Die Mittel aus den gemessenen Werthen des Röhrendurchmessers sind in den folgenden Tabellen unter $2r$ angegeben. Die letzte Spalte enthält die Producte

$$hr = a^2 \cos\omega \quad \ldots \ldots \quad 11.$$

Ich habe unterlassen an den beobachteten Steighöhen eine Correction wegen des Meniskus anzubringen, da andere unvermeidliche Fehlerquellen einen viel gröfseren Einflufs, als diese Correction haben.

Der Vorsicht wegen wurde durch Neigen der Capillarröhre oder Emporziehen derselben in den Kautschuckringen der Meniskus an gut benetzte Stellen der Capillarröhre gebracht.

Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren Glasröhren, die von den angewandten Flüssigkeiten stets leicht benetzt wurden, so dafs man den Randwinkel $\omega = 0$ setzen konnte, und hr direct die specifische Cohäsion a^2 gab, aus der durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht $\frac{\sigma}{2}$ dann die Capillar-Constante α in Milligrammen erhalten wurde. Die specifischen Gewichte wurden mit einem an einem dünnen Platindraht aufgehängten Senkgläschen und einer empfindlichen Waage bestimmt.

I.

Steighöhen in Capillarröhren.

Wasser.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,252	115,2	14,19
2	0,287	101,7	14,57
3	0,356	81,2	14,44
4	0,529	55,7	14,74
5	0,840	34,3	14,41
		Mittel	14,47

Unterschwefligsaures Natron.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,444	60,6	13,45
2	0,533	50,8	13,55
3	0,588	46,7	13,74
		Mittel	13,58

Schwefelkohlenstoff.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,305	34,4	5,240
2	0,344	30,7	5,284
3	0,364	29	5,290
		Mittel	5,273

Olivenöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,268	53	7,107
2	0,387	36,4	7,05
3	0,623	23,5	7,321
		Mittel	7,159

Terpenthinöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,094	164	6,243
2	0,357	35,1	6,258
3	0,514	24,5	6,295
4	0,623	19,7	6,139
		Mittel	6,284

Chloroform.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,079	95	3,742
2	0,280	26,3	3,683
3	0,334	21,9	3,662
4	0,838	8,6	3,606
		Mittel	3,673

Steinöl.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,211	60,1	6,348
2	0,235	55,1	6,484
3	0,350	36,5	6,393
4	0,364	35,8	6,519
		Mittel	6,434

Alkohol.

No.	2r	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,086	132,9	5,720
2	0,331	33,6	5,562
3	0,606	18,8	5,696
		Mittel	5,659

Die Mittel aus diesen Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit den Werthen von a und α, so wie den specifischen Gewichten σ und Beobachtungstemperaturen zusammengestellt.

II.

Capillar-Constanten aus Steighöhen in Capillarröhren berechnet.

No.	Substanz	α	a^2	a	Temp.	σ
		mgr	□mm	mm	°	
1	Unterschwefligs. Natron	7,636	13,58	3,684	21,9	1,1248
2	Wasser	7,235	14,47	3,804	16,2	1
3	Schwefelkohlenstoff	3,343	5,273	2,296	18	1,2687
4	Olivenöl	3,271	7,159	2,675	22	0,9136
5	Terpenthinöl	2,765	6,234	2,497	21,7	0,8867
6	Chloroform	2,733	3,673	1,916	16,6	1,4878
7	Steinöl	2,566	6,434	2,536	22,3	0,7977
8	Alkohol	2,237	5,659	2,379	21,8	0,7906

5.

Aus Platten von sehr reinem Spiegelglas wurden mit Siegellack einige rechtwinklige Tröge von 25mm Höhe und 50mm bis 70mm Breite und Länge zusammengesetzt. Der Glastrog wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt auf einer horizontalen Spiegelglasplatte vor einem Kathetometer aufgestellt, dessen horizontales Mikroskop oder Fernrohr im Ocular ein Fadennetz oder eine in Glas geritzte Mikrometertheilung trug, und dessen horizontale und verticale Verschiebung bis auf 0mm,001 genau gemessen werden konnte. Die horizontale Glasplatte war auf einem festen mit drei Stellschrauben versehenen Holzgestell festgekittet. Auf den mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Glastrog wurde eine schmalere Deckplatte aus Spiegelglas gelegt, und diese mittelst einer Dosenlibelle horizontal gestellt. Mit einem reinen, meist frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden von 0mm,5 bis 2mm Durchmesser gelingt es bei einiger Uebung leicht eine Luftblase von passender Gröfse (etwa 20mm bis 30mm Durchmesser) unter die Deckplatte zu blasen. Der Glastrog wurde so geschoben, dafs die Contour der von hinten passend beleuchteten Luftblase scharf im Gesichtsfelde des Mikroskops erschien, und dann die Höhen K und k möglichst schnell gemessen. Das Mikroskop-Objectiv hatte 16mm Durchmesser und war etwa 120mm vom Objecte entfernt. Die ganze Einrichtung war derjenigen sehr ähnlich, die ich früher bei Messungen von Quecksilbertropfen [1]) benutzt hatte.

Glastrog und Glasplatte müssen so rein wie möglich und von der betreffenden Flüssigkeit gut benetzt seyn.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt an einer Reihe von Luftblasen in einer wäfsrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, destillirtem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl, Steinöl und absolutem Alkohol.

Bei Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl und Steinöl war der Trog aus Spiegelglasplatten mit gewöhnlichem Tischler-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 105, S. 15 und Taf. I, Fig. 4, 5, 11, 12. 1858.

leim zusammengesetzt, bei den Versuchen an absolutem Alkohol mit reinem Paraffin. Der Einfachheit wegen sind die negativen Vorzeichen bei K k und $K - k$ fortgelassen. $2r$ giebt den gröfsten Durchmesser des Tropfens oder die horizontale Entfernung zweier gegenüberliegender verticaler Meridianelemente k. Ist in der Spalte für $2r$ durch Häkchen angedeutet, dafs der Durchmesser einer Luftblase derselbe, wie für die vorhergehende Nummer ist, so beziehen sich beide Beobachtungen auf dieselbe Luftblase, die zweite ist aber längere Zeit nach dem Entstehen der Luftblase angestellt, als die erste. Der in der letzten Spalte enthaltene Werth der Capillaritäts-Constante α ist aus $K - k$ mit Hülfe der Gleichungen 4 und 7 (§. 3) berechnet. Die übrige Einrichtung der Tabellen dürfte sich von selbst erläutern.

III.

Flache Luftblasen in Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

$\sigma = 1,1248.$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	20	5,070	1,302	3,768	3,585	7,984
2	„	5,015	1,189	3,826	3,546	8,233
3	28,2	5,358	1,620	3,738	3,788	7,856
4	„	5,323	1,661	3,662	3,763	7,541
					Mittel	7,903

Flache Luftblasen in destillirtem Wasser.

$\sigma = 1.$ Temp. $= 25°$ C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	18	5,628	1,516	4,112	3,978	8,455
2	27,6	5,552	1,483	4,069	3,926	8,280
3	21	5,509	1,537	3,972	3,895	7,905
4	21,9	5,255	1,212	4,043	3,716	8,170
5	20	5,082	1,071	4,011	3,594	8,040
6	20,8	5,315	1,090	4,225	3,758	8,92
7	30,7	5,612	1,612	4,000	3,969	8,00
					Mittel	8,253

Flache Luftblasen in Schwefelkohlenstoff.

$\sigma = 1,2687$. Temp. $= 25^0$ C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	(25)	3,071	0,891	2,180	2,171	3,015
2	27	3,081	0,851	2,230	2,179	3,157
3	(35)	3,121	0,722	2,399	2,207	3,651
					Mittel	3,274

Flache Luftblasen in Olivenöl.

$\sigma = 0,9136$. Temp. $= 25^\circ,8$ C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	30	4,027	1,026	3,001	2,848	4,113
2	34	3,980	1,121	2,859	2,815	3,735
3	»	4,031	1,146	2,885	2,850	3,804
4	31,2	3,900	0,997	2,903	2,758	3,850
5	»	3,919	1,105	2,814	2,771	3,617
6	29,7	3,978	1,227	2,751	2,813	3,457
7	»	4,052	1,191	2,861	2,865	3,741
					Mittel	3,760

Flache Luftblasen in Terpenthinöl.

$\sigma = 0,8867$. Temp. $= 25^\circ,1$ C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	3,512	0,958	2,554	2,483	2,892
2	»	3,543	1,012	2,531	2,505	2,841
3	26,8	3,402	0,737	2,665	2,406	3,149
4	»	3,389	0,730	2,659	2,396	3,134
5	?	3,509	0,889	2,620	2,481	3,044
6	»	3,500	0,930	2,570	2,475	2,928
7	?	3,580	0,901	2,679	2,531	3,181
8	?	3,569	0,927	2,642	2,524	3,094
					Mittel	3,033

Flache Luftblasen in Steinöl.

$\sigma = 0,7977$. Temp. $= 24^\circ,2$ C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	29,5	3,788	0,950	2,838	2,679	3,212
2	(30)	3,869	1,009	2,860	2,736	3,263
3	(30)	3,818	0,960	2,858	2,701	3,256
					Mittel	3,233

Flache Luftblasen in absolutem Alkohol.

$\sigma = 0,7906$. Temp. $25^0,3$ C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	31,4	3,402	0,870	2,532	2,406	2,533
2	»	3,570	1,010	2,560	2,524	2,591
3	28,3	3,591	0,980	2,611	2,539	2,695
4	«	3,528	0,980	2,548	2,496	2,566
5	28,2	3,540	1,001	2,539	2,503	2,548
6	»	3,523	0,963	2,560	2,491	2,590
7	28,8	3,586	1,013	2,573	2,536	2,616
8	»	3,578	0,987	2,591	2,530	2,655
					Mittel	2,599

Vergleicht man die Mittelwerthe α der einzelnen Beobachtungen an Luftblasen aus Tabelle III mit den aus capillaren Steighöhen abgeleiteten Werthen derselben Constante aus Tabelle II, so findet man die ersteren gröfser als die letzteren. Der bequemeren Uebersicht wegen sind diese Werthe in der folgenden Tabelle IV nebeneinandergestellt

Zum Theil rührt diese Verschiedenheit von der Annahme her, dafs die Luftblase eine ebene Kuppe und einen unendlich grofsen Krümmungsradius R' an allen Punkten ihrer Oberfläche gehabt habe. Nun ist für die verticalen Meridianelemente $R' = r$ und kleiner als an der Kuppe der Luftblase, wo die Hauptkrümmungsradien gleich und sehr grofs sind. Die Gröfse $\frac{\alpha}{R'}$ für das verticale Meridianelement kann also gröfser wie die Gröfse $\frac{2\alpha}{R'}$ für das Flächenelement der Luftblasenkuppe seyn, oder der capillare Druck im verticalen Meridian-Elemente der Luftblase gröfser als in der angenäherten Rechnung des §. 2 vorausgesetzt wurde. In diesem Falle mufs $K-k$ gröfser als der wirkliche Werth der Constante a gefunden werden.

Freilich nimmt nach Herstellung der capillaren Oberfläche die Constante α allmählich mit der Zeit ab, und es mufs α um so gröfser gefunden werden, je schneller es sich beobachten läfst. Im allgemeinen erreicht aber ein Tropfen weit schneller seine Gleichgewichtslage als eine Flüssigkeitssäule, die in einer Capillarröhre ansteigt und aus diesem

Grunde mufs ebenfalls der Werth der Capillar-Constante an einem Tropfen oder einer Luftblase gröfser als aus der Steighöhe in Röhren gefunden werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, den Durchmesser der Capillarröhren nicht zu klein zu wählen.

Wäre der Randwinkel ω wirklich 180°, so müfste

$$K\sqrt{\tfrac{1}{2}} = K - k = a$$

seyn. Diefs trifft aber nur in den wenigsten Fälllen zu, wie die Tabelle III zeigt.

Nimmt man in den einzelnen Tabellen das Mittel der Werthe $K\sqrt{\tfrac{1}{2}}$ und bildet mit diesem den Ausdruck

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 12.$$

so ist $\bar{\alpha}$ stets $< \alpha$, wie die folgende Tabelle IV zeigt.

Nach Gleichung 4 und 8 §. 2 ist aber

$$\bar{\alpha} = a^2 \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{1 - \cos\omega}{2} = \alpha \cdot \sin^2 \frac{\omega}{2}$$

$$\theta = 180^0 - \omega = 180^0 - 2\,\mathrm{arc}\left(\sin = \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{\alpha}}\right). \quad 13.$$

Die vorletzte Spalte der Tabelle IV giebt die nach Gleichung 13 berechneten Werthe des spitzen Randwinkels θ, die letzte die aus Spalte 4 und 6 berechneten Werthe $\alpha \cos\theta$.

IV.

Capillar-Constanten α der freien Oberfläche von Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur.

No.	Substanz	Capillare Steighöhen in Röhren $a = \sqrt{hr}$	Tropfen $a = K - k$	Tropfen $a = K\sqrt{\tfrac{1}{2}}$		
		α	α	$\bar{\alpha}$	θ	$\alpha \cos\theta$
		mgr	mgr	mgr		mgr
1	Quecksilber		55,03	44,60	51° 8′	
2	Unterschwefligs. Natron	7,636	7,903	7,580	23 20	7,256
3	Wasser	7,235	8,253	7,850	25 32	7,449
4	Schwefelkohlenstoff	3,343	3,274	3,021	32 16	2,768
5	Olivenöl	3,271	3,760	3,625	21 50	3,490
6	Terpenthinöl	2,765	3,033	2,716	37 44	2,398
7	Chloroform	2,733	3,120			
8	Steinöl	2,566	3,233	2,918	36 20	2,604
9	Alkohol	2,237	2,599	2,476	25 12	2,352

Der für *Chloroform* in dieser Tabelle enthaltene Werth von α wurde aus der Steighöhe $\bar{z}$ an einem benetzten verticalen Planglas abgeleitet, wo also der Randwinkel $\omega = 0$ gesetzt wurde. Es fand sich

$$\bar{z} = 2^{mm},114 \qquad 1^{mm},949 \qquad 2^{mm},078$$

oder im Mittel

$$z = 2^{mm},047 \qquad a^2 = 4^{\square mm},194 \qquad \alpha = 3^{mgr},12.$$

Die Werthe für Quecksilber sind den Beobachtungen des folgenden Paragraphen entnommen.

Trotz der Ungenauigkeit der Werthe des Randwinkels θ, deren Bestimmung nur beiläufig geschah, zeigen die Zahlen der letzten Spalte, die mit denjenigen der dritten Spalte in Tabelle IV nahezu übereinstimmen, wie ungerechtfertigt die gewöhnliche Annahme ist den Randwinkel des capillaren Flüssigkeits-Meniskus in Glasröhren $= 0$ zu setzen, und aus capillaren Steighöhen die Capillar-Constanten der betreffenden Flüssigkeiten mit Hülfe dieser Annahme zu bestimmen.

Die unter den Zahlen der dritten und letzten Spalte vorhandenen Abweichungen bei Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff mögen vielleicht in einer chemischen Veränderung dieser Flüssigkeiten ihren Grund haben, da zufällig die Messungen von flachen Luftblasen und capillaren Steighöhen für diese Flüssigkeiten mehrere Wochen auseinander lagen.

6.

Für flache Quecksilbertropfen, die in freier Luft auf reinen Spiegelglasplatten lagen, wurden möglichst kurze Zeit nach dem Entstehen derselben ähnliche Messungen wie an flachen Luftblasen angestellt. Die Tabelle V giebt die Resultate derselben. Die Werthe $K\,k$ und $K - k$ sind natürlich positiv.

V.

Flache Quecksilber-Tropfen in Luft.

$\sigma = 13{,}5432$ Temp. = 20° C.

No.	$2r$	K	k	$K-k$	α
	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,463	0,529	2,934	58,30
2	?	3,555	0,705	2,850	54,99
3	(20)	3,722	0,851	2,871	55,84
4	(20)	3,731	0,939	2,792	52,78
5	(20)	3,630	0,857	2,773	52,07
6	32,5	3,628	0,789	2,839	54,56
7	34	3,649	0,788	2,861	55,46
8	33	3,656	0,774	2,882	56,24
				Mittel	55,03

Die Tropfenhöhen K sind im Mittel $3^{\text{mm}},629$, woraus der spitze Randwinkel von Quecksilber gegen Glas mit Hülfe der Gleichungen 12 und 13 folgen würde, $\alpha = 55^{\text{mgr}},03$ gesetzt:

$$\theta = 51^{0}\,8'.$$

7.

Aehnlich wie flache Quecksilbertropfen in Luft verhalten sich die Tropfen einer Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_1 in einer anderen Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_2, sobald $\sigma_1 > \sigma_2$ ist.

Ich habe in dieser Beziehung Schwefelkohlenstoff uud Chloroform in Wasser untersucht, welches in einem mit Siegellack geklebten Troge aus Spiegelglasplatten sich befand. Die in das Wasser gebrachten Flüssigkeitstropfen kamen mit dem Siegellack nicht in Berührung. Ohne diese Vorsicht wird α_{12} kleiner als in den folgenden Tabellen gefunden, in denen die Beobachtungen zusammengestellt sind. Die Messungen geschahen in der §. 5 beschriebenen Weise. Die Bezeichnung ist dieselbe wie dort, nur sind jetzt K k und $K - k$ positive Gröſsen.

VI.

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 1{,}2687 \qquad \sigma_2 = 1 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}1343$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	25,5	7,878	2,368	5,510	5,571	4,069
2	»	7,887	2,409	5.478	5,577	4,021
3	»	7,536	2,146	5,390	5,328	3,893
4	27,1	7,960	2,130	5,830	5,628	4,555
5	»	8,091	2,283	5,808	5,723	4,520
6	?	8,000	2,217	5,783	5,657	4,480
					Mittel	4,256

Flache Chloroform-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 1{,}4878 \qquad \sigma_2 = 1 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}2439$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	4,891	1,341	3,550	3,458	3,073
2	»	4,614	1,325	3,289	3,263	2,638
3	32,1	5,170	1,383	3,787	3,656	3,497
4	(36)	4,935	1,485	3,450	3,490	2,902
5	»	4,825	1,353	3,472	3,411	2,941
					Mittel	3,010

Es ist bei diesen und den folgenden Versuchen zu bemerken, daſs die Flüssigkeiten im Augenblick des Zusammenbringens die gröſste Cohäsion zeigen, dann aber sich gegenseitig mischen [1]), also auch sich ähnlicher werden in der Nähe der Gränzschicht, und daſs dadurch dann die Spannung α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche abnehmen muſs, die ja 0 seyn würde, sobald die Flüssigkeiten 1 und 2

1) Nach Dupré (*théorie mécanique de la chaleur. Paris* 1869, 8°, *p.* 373) soll die Diffusion zweier Flüssigkeiten allemal stattfinden, sobald $\alpha_1 + \alpha_2 < 2F'$ wo $2F' = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{12}$ (l. c. *p.* 370). Nach diesen Angaben würden also zwei Flüssigkeiten diffundiren, sobald α_{12} die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränzfläche negativ wäre. Sie diffundiren aber nach meiner Erfahrung nicht bloſs für $\alpha_{12} = 0$, sondern auch wenn α_{12} einen sehr merklichen, natürlich positiven, Werth hat.

dieselben wären. Aus den Versuchen geht auch diese Abnahme deutlich hervor.

Bleiben Schwefelkohlenstoff und Wasser längere Zeit in Berührung, so bildet sich an der Kuppe des Schwefelkohlenstoff-Tropfens eine Luftblase, die allmählig an Gröſse zunimmt.

Analoge Beobachtungen wurden an flachen Tropfen von Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl angestellt, die in ähnlicher Weise wie Luftblasen (vergl. §. 5) unter ein horizontales Planglas in Wasser gebracht wurden. Die beobachteten Werthe von Kk und $K - k$ sind negativ; der Kürze wegen jedoch die negativen Vorzeichen in der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen fortgelassen.

VII.

Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0{,}9136$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0{,}04318$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm			mm		mgr
1	32,9	mm	mm	7,006	mm	2,120
2	»	9,662	2,633	7,029	6,832	2,134
3	45,2	10,052	2,772	7,280	7,108	2,289
4	42,1	9,770	2,896	6,874	6,908	2,042
5	»	9,677	2,838	6,839	6.842	2,020
6	47,4	9,719	2,778	6,941	6,873	2,082
7	»	9,592	2,807	6,785	6,782	1,988
					Mittel	2,096

Flache Terpenthinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0{,}8867$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0{,}05665$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,5	6,276	1,764	4,512	4.438	1,150
2	»	6,12	1,76	4,36	4,328	1,074
3	?	6,128	1,602	4,526	4,334	1,157
4	18,7	6,368	1,479	4,889	4,503	1,350
5	»	6,279	1,538	4,741	4,440	1,270
6	»	6,295	1,685	4,610	4,451	1,200
7	17,5	6,080	1,545	4,535	3,832	1,162
8	12,9	5,62	1,35	4,27	3,974	1,030
9	23	6,40	1,79	4,61	4,526	1,200
					Mittel	1,177

Flache Steinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_2 = 0{,}7977$ $\sigma_1 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0{,}1012$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	21,6	7,735	2,155	5,580	5,470	3,147
2	»	7,98	2,060	5,920	5,643	3,542
3	26,1	8,312	1,650	6,662	5,878	4,382
4	»	8,180	1,683	6,497	5,785	4,267
					Mittel	3,834

Auch aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs die Flüssigkeiten sich mischen und die Capillar-Constante α_{12} um so kleiner wird, je länger die Flüssigkeiten mit einander in Berührung sind.

Die Zahlen der Spalte $K\sqrt{\frac{1}{2}}$ sind kleiner als die der Spalte $K-k$, woraus folgen würde, dafs der Randwinkel θ_{12} nicht 0 war. Die mit Hülfe der Gleichungen 8 und 9 §. 3 berechneten Werthe dieses Randwinkels findet man in der letzten Spalte der Tabelle X §. 10 angegeben.

8.

Ich habe ferner die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten gemessen.

Die in Tabelle VIII zusammengestellten Beobachtungen geschahen an flachen Quecksilbertropfen in einer wäfsrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser und Olivenöl, wie an flachen Tropfen von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Wasser (§. 7). Für die Beobachtungen von flachen Quecksilbertropfen in Terpenthinöl und Steinöl wurde aus Spiegelglasplatten ein Trog mit gewöhnlichem Tischlerleim, für Beobachtungen in absolutem Alkohol mit reinem Paraffin zusammengesetzt.

Sollte der vertikale Abstand des horizontalen und vertikalen Oberflächenelementes an flachen Quecksilbertropfen auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit gemessen werden, die sich in einem Becherglas befand, so wurde an

dem Kathetometer ein biegsamer dicker Kupferdraht befestigt mit einer vertikalen dünnen Nähnadel am Ende. Die Nähnadelspitze wurde dann der Tropfenkuppe oder der horizontalen Glasplatte bis zur Berührung genähert (wo sich dann Nähnadelspitze und Bild derselben berühren mufsten) oder in gleiche Höhe mit dem vertikalen Meridian-Elemente des Tropfens gestellt. Die letztere Einstellung ist jedoch schwierig und ungenau.

Für Quecksilber und Schwefelkohlenstoff wurden die Bestimmungen No. 3 bis 7 in dieser Weise gemacht; für No. 3 bis 5 wurden die Werthe von a_{12} aus $K - k$, für No. 6 und 7 aus $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ erhalten, wobei der Randwinkel $= 180^0$ gesetzt wurde.

Ein anderer Theil der Beobachtungen geschah in folgender Weise. Eine $18^{mm},3$ lange horizontale Glasröhre von $25^{mm},8$ Durchmesser war an den Enden durch vertikale Plangläser geschlossen, die durch Schrauben gegen die eben geschliffene dicke Wandung der Glasröhre gedrückt wurden. Durch eine im oberen Theil der Röhre angebrachte Oeffnung wurde dieselbe zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, und auf diefs die Flüssigkeit gegossen, für deren gemeinschaftliche Gränze mit Quecksilber man die Capillar-Constante bestimmen wollte. Die Depression des Quecksilbers an dem von der specifisch leichteren Flüssigkeit benetzten vertikalen Planglase wurde mit dem Kathetometer gemessen, und diese war dann, den Randwinkel zu 180^0 angenommen, direct die oben (Gleichung 6 §. 3) mit a_{12} bezeichnete Constante. Die Beobachtungen No. 1 und 2 für Schwefelkohlenstoff, No. 1 und 2 für Steinöl und No. 1 bis 3 für Chloroform und Quecksilber geschahen auf diese Weise.

Durch Neigen des Gefäfses und unmittelbar darauf folgende Beobachtung der Capillar-Depression an der vertikalen Glaswand suchte ich den Randwinkel $= 180^0$ zu machen. Läfst man die Flüssigkeiten längere Zeit mit der Glaswand in Berührung, so ist im Allgemeinen der spitze Randwinkel $\theta_{12} > 0^0$, wie sich z. B. aus den Beobachtungen an Terpenthinöl-Quecksilber ergiebt (vergl. Tab. VIII), wo der Rand-

winkel θ_{12} aus den Bestimmungen der Tropfenhöhe K zu $47^0\,2'$, aus der Depression an einem Planglas zu $11^0\,54'$ gefunden wurde.

Für die Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen in Steinöl und Alkohol sind die Werthe $K\sqrt{\frac{1}{2}}$ zum Theil gröfser, als die zugehörigen Werthe $K-k$, so dafs ich dann

$$\theta_{12} = 180 - \omega_{12} = 0$$

gesetzt, und das Mittel aus den Bestimmungen

$$\alpha_{12} = (K-k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \qquad \bar{\alpha}_{12} = \frac{K^2}{2}\,\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}. \qquad 14.$$

genommen habe.

VIII.

Flache Quecksilber-Tropfen in wäfsriger Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

$\sigma_1 = 13{,}543 \qquad \sigma_2 = 1{,}1248 \qquad \frac{\sigma_1-\sigma_2}{2} = 6{,}209$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,3	3,722	1,027	2,695	2,631	45,10
2	»	3,659	1,052	2,607	2,587	42,19
3	16,4	3,703	1,085	2,618	2,618	42,54
4	27,3	3,937	1,101	2,836	2,784	49,94
5	»	3,828	1,098	2,730	2,707	46,28
6	»	3,699	1,019	2,680	2,616	44,59
					Mittel	45,107

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 13{,}543 \qquad \sigma_2 = 1 \qquad \frac{\sigma_1-\sigma_2}{2} = 6{,}271$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,538	0,905	2,633	2,502	43,49
2	»	3,572	0,890	2,682	2,525	45,10
3	(30)	3,564	1,004	2,560	2,520	41,10
4	(30)	3,643	1,038	2,605	2,576	42,56
5	(30)	3,613	1,006	2,607	2,555	42,62
6	32,5	3,581	0,958	2,623	2,532	43,15
7	30	3,611	1,084	2,527	2,554	40,05
					Mittel	42,58

Flache Quecksilber-Tropfen in Olivenöl.

$\sigma_1 = 13,543 \qquad \sigma_2 = 0,9136 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,315$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
		mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	2,988	0,677	2,311	2,113	33,71
2	»	3,101	0,805	2,296	2,193	33,29
3	29mm	3,177	0,815	2,362	2,247	35,23
4	»	3,098	0,816	2,282	2,191	32,88
5	?	3,194	0,825	2,369	2,258	35,42
6	«	3,147	0,806	2,341	2,225	34,60
					Mittel	34,19

Flache Quecksilber-Tropfen in Terpenthinöl.

$\sigma_1 = 13,543 \qquad \sigma_2 = 0,8867 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,328$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}	α_{12}	θ_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr		
1	30			1,967		24,49		
2	»	2,590	0,536	2,054	1,838	26,69	21,37	47° 38′
3	»	2,611	0,567	2,044	1,846	26,42	21,57	46 26
4	36,3	2,856	0,886	1,970	2,019	24,56	25,77	0
					Mittel	25,54		

Quecksilber-Terpenthinöl.
Depression an verticalem Planglas.

No.	$\bar{x} = a_{12}\sqrt{1 - \sin\theta_{12}}$	$\alpha_{12}(1 - \sin\theta_{12})$	θ_{12}
	mm	mgr	
1	1,811	20,75	10° 49′
2	1,787	20,20	12 4
3	1,782	20,09	12 19
4	1,787	20,20	12 3
		20,31	11° 54′

Flache Quecksilber-Tropfen in Steinöl.

$\sigma_1 = 13,543 \qquad \sigma_2 = 0,7977 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,373$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr	mm
1				2,145*		29,32	
2				2,118*		28,59	
3	38	3,016	1,006	2,01	2,133	25,74	28,99
4	»	2,990	1,005	1,985	2,114	25,11	28,49
5	(30)	3,026	0,806	2,220	2,140	31,42	29,18
6	»	3,088	0,841	2,247	2,184	32,18	30,39
						28,94	

Flache Quecksilber-Tropfen in Alkohol.

$\sigma_1 = 13{,}543 \qquad \sigma_2 = 0{,}7906 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6{,}376$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$
	mm	mm	mm	mm			
1	(30)			2,443		38,05	
2	»	3,698	1,124	2,574	2,615	42,24	43,60
3	»	3,579	1,157	2,422	2,531	37,40	40,84
4	25,6	3,562	1,065	2,497	2,519	39,75	40,42
5				2,553		41,64	
6				2,580		42,43	
					Mittel	40,708	

Quecksilber und Schwefelkohlenstoff.

$\sigma_1 = 13{,}543 \qquad \sigma_2 = 1{,}2678 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6{,}137$

No.	a_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,550	39,90
2	2,580	40,85
3	2,439	36,51
4	2,543	39,68
5	2,370	34,46
6	2,491	38,09
7	2,432	36,31
	Mittel	37,97

Quecksilber und Chloroform.

$\sigma_1 = 13{,}543 \qquad \sigma_2 = 1{,}4878 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6{,}027$

No.	a_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,618	41,29
2	2,598	40,69
3	2,586	40,29
	Mittel	40,71

9.

Bei flachen Olivenöl-Tropfen in absolutem Alkohol wurden die Beobachtungen ähnlich wie bei Quecksilbertropfen in derselben Flüssigkeit angestellt, und gaben folgende Resultate.

IX.

Flache Olivenöl-Tropfen in Alkohol.

$\sigma_1 = 0{,}9136 \qquad \sigma_2 = 0{,}7906 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}0615$

No.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	27,1	2,149	0,289	1,860	1,519	0,213
2	»	2,211	0,251	1,960	1,563	0,236
3	28,1	2,314	0,339	1,975	1,636	0,240
4	»	2,329	0,457	1,872	1,647	0,215
					Mittel	0,226

Wegen der **Plateau'schen** Untersuchungen hat auch die Capillar-Constante an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Olivenöl und wäſsrigem Alkohol von nahezu gleichem spec. Gewicht Interesse.

Ich bestimmte an einem Glas, das ein Jahr oder länger ruhig mit den Flüssigkeiten gestanden und in welchem der wäſsrige Alkohol ein gröſseres specifisches Gewicht als das Olivenöl bekommen hatte, die Depression $\bar{z}$ des Olivenöls an der vertikalen Cylinderfläche von 90^{mm} Durchmesser. Dieselbe war 14^{mm} an einer Stelle, wo dem reflectirten Lichte zufolge der Randwinkel 180° betrug, so daſs man hat

Olivenöl — Wäſsriger Alkohol (**Plateau**'sche Flüssigkeit)

$\sigma_1 = 0{,}91599 \qquad \sigma_2 = 0{,}92307 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}003538$

$\bar{z} = a_{12}$	α_{12}
14^{mm}	$0^{mgr},6934.$

10.

Die Versuchs-Resultate der drei vorhergehenden Paragraphen finden sich in der folgenden Tabelle X zusammengestellt. Der Uebersicht wegen sind gleichzeitig die Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 neben der Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten angegeben.

Man erkennt sofort, daſs die Relation $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$

nicht erfüllt ist (vergl. §. 2), dafs α_{12} stets kleiner, wie die gröfsere Capillar-Constante der freien Oberfläche einer Flüssigkeit ist, aber auch kleiner seyn kann, als die kleinere der Constanten α_1 oder α_2. Das letztere ist z. B. der Fall für Terpenthinöl, Olivenöl oder Steinöl und Wasser.

Ein Einflufs der specifischen Gewichte auf den Werth von α_{12} ist aus diesen Beobachtungen nicht ersichtlich, wenn auch die gemeinschaftliche Oberfläche des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten eine gröfsere Capillar-Constante zeigt, als die gemeinschaftliche Oberfläche anderer specifisch leichteren Flüssigkeiten, wie das auch bei dem gröfseren specifischen Gewicht des Quecksilbers und der gröfseren Masse der sich gegenseitig anziehenden Theilchen zu erwarten war.

Die für Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure aufgeführte Constante α_{12} ist aus früheren [1]) Beobachtungen der Tropfenhöhe $K = 3^{mm},514$ berechnet, indem $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,22$ und der Randwinkel $\omega_{12} = 180^0$ angenommen wurde.

Die Betrachtungen des §. 5 lassen sich ebenso wie die Gleichungen 11 und 12 direct auf die hier besprochenen Beobachtungen anwenden, sobald man statt $\frac{\sigma}{2}$ die halbe Differenz der specifischen Gewichte oder $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$ einführt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Werthe von $\bar{\alpha}_{12}$ mit Hülfe der Gleichung 12, die Werthe von θ_{12} mit Hülfe der Gleichung 13 und dem Mittelwerth α_{12}, wie er aus den Beobachtungen von $K - k$ gefunden wurde, berechnet aufgeführt.

Für eine Reihe von Substanzen liegt der Randwinkel θ_{12} zwischen θ_1 und θ_2. Für die anderen Substanzen, Steinöl — Wasser ausgenommen, ist er kleiner als beide.

Ich mufs jedoch bemerken, dafs man auf die hier nur beiläufig gefundenen Werthe von θ_{12} oder θ_1 und θ_2 nicht zu grofses Gewicht legen darf, da die Werthe α_{12} und $\bar{\alpha}_{12}$, wie ich bei einer anderen Gelegenheit noch näher erörtern werde, auch aus anderen Gründen, als bisher hier angenom-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 39. 1858.

men wurde, verschieden ausfallen können. Der für θ_{12} bei Olivenöl-Alkohol angegebene Werth ist übrigens zu grofs, wie eine einfache Betrachtung des Tropfens lehrte, und es wird eine directe Bestimmung von θ_1 θ_2 und θ_{12} immer einer indirecten vorzuziehen seyn.

X.

Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur (20° C.).

No.	Substanz	σ_1	σ_2	$\pm\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}$	α_1	α_2	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$	θ_1	θ_2	θ_{12}
					mgr	mgr	mgr	mgr	° ′	° ′	° ′
1	Quecksilber — unterschwefligs. Natron	13,543	1,1248	6,209	55,03	7,903	45,11	44,73	51 8	23 20	10 42
2	Quecksilber — Wasser	»	1	6,271	55,03	8,253	42,58	40,40	51 8	25 32	26 8
3	Quecksilber — Alkohol	»	0,7906	6,376	55,03	2,599	40,71	40,71	51 8	25 12	0
4	Quecksilber — Chloroform	»	1,4878	6,027	55,03	3,120	40,71	40,71			0
5	Quecksilber — Chlorwasserstoffsäure	»	(1,1)	6,22	55,03	(7,15)	38,41	38,41			0
6	Quecksilber — Schwefelkohlenstoff.	»	1,2687	6,137	55,03	3,274	37,97	37,97	51 8	32 16	0
7	Quecksilber — Olivenöl	»	0,9136	6,315	55,03	3,760	34,19	30,67	51 8	21 50	47 2
8	Quecksilber — Steinöl	»	0,7977	6,373	55,03	3,233	28,94	28,94	51 8	36 20	0
9	Quecksilber — Terpenthinöl	»	0,8867	6,328	55,03	3,030	25,54	(21,47)	51 8	37 44	47 2
10	Schwefelkohlenstoff — Wasser	1,2687	1	0,1343	3,274	8,253	4,256	4,183	32 16	25 32	13 8
11	Steinöl — Wasser	0,7977	»	0,1012	3,233	8,253	3,834	3,277	36 20	25 32	42 46
12	Chloroform — Wasser	1,4878	»	0,2439	3,120	8,253	3,010	2,915			
13	Olivenöl — Wasser	0,9136	»	0,0432	3,760	8,253	2,096	2,050	21 50	25 32	17
14	Terpenthinöl — Wasser	0,8867	»	0,0566	3,033	8,253	1,177	1,054	37 44	25 32	37 44
15	Olivenöl — wäfsriger Alkohol	0,9136	0,9231	0,0035	3,760	(2,907)	0,693				
16	Olivenöl — Alkohol	0,9136	0,7906	0,0615	3,760	2,599	0,226	0,156	21 50	25 12	87 48

Es mag hier noch erwähnt werden, dafs für Flüssigkeiten, die in jedem Verhältnifs mischbar sind, $\alpha_{12} = 0$ ist, so für *Wasser — wäfsrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser — Alkohol, Terpenthinöl — Alkohol, Terpenthinöl — Olivenöl, Terpenthinöl — Schwefelkohlenstoff.*

Wird die Flüssigkeit 1 identisch mit der Flüssigkeit 2, so ist natürlich α_{12} auch $= 0$.

Die Capillar Constante α_{12} mifst die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 1 an der gemeinschaftlichen Gränzfläche ebensowohl, wie die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 2 in der Nähe der gemeinschaftlichen Gränze.

II.

Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen.

11.

Bringt man auf einen flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 von grofsem Durchmesser $2r$, der sich auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit 2 befindet, einen kleinen Tropfen einer anderen Flüssigkeit 3, und dieser kleine Flüssigkeits-Tropfen 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 aus [1]), so überzieht er diese mit einer dünnen Schicht oder Haut von äufserst kleiner Dicke. Man kann dann annehmen, dafs die Gestalt der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 3 dieselbe, wie die der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 ist.

Unter dieser Voraussetzung werden auch noch die Gleichungen des §. 3 Gültigkeit haben, sobald man darin $\alpha_{13} + \alpha_{32}$ statt der Constante α_{12} einführt. Es ist

$$\alpha = a^2 \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \alpha_{13} + \alpha_{32} \quad . \quad . \quad . \quad 5a.$$

$$K - k = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8a.$$

$$K = a\sqrt{1 - \cos\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9a.$$

1) Ueber die Bedingungen, unter denen die Ausbreitung erfolgt, vergleiche man den Abschnitt V §. 24 bis 32.

und für den Fall, dafs der Randwinkel $\omega = 180^0$ ist

$$K = a\sqrt{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10a.$$

In den folgenden Tabellen ist analog der früheren Bezeichnung (§. 8)

$$\alpha = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14a.$$

gesetzt.

Bei dieser Rechnung ist einmal die Dicke der Flüssigkeitsschicht 3 kleiner als die Länge angenommen, welche man noch bei K oder k zu bestimmen vermag, also etwa kleiner als $0^{mm},01$. Anderseits ist aber diese Dicke auch $> 2l$ vorausgesetzt, gröfser als die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

12.

Zunächst kann man als Flüssigkeit 1 Luft nehmen, indem man in der §. 5 beschriebenen Weise eine Luftblase in eine Flüssigkeit 2 unter ein horizontales Planglas bläst. Mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen wird dann ein kleiner Tropfen der Substanz 3 an die Oberfläche der Luftblase in der Flüssigkeit 2 gebracht, wo er sich ausbreitet.

In den Gleichungen des vorigen Paragraphen ist für diesen Fall

$$\sigma_1 = 0 \qquad \alpha_{13} = \alpha_3$$

zu setzen.

Im Augenblicke der Ausbreitung beobachtet man eine plötzliche Gestaltsänderung der Luftblase; diese wird breiter und niedriger.

Die Einrichtung der Tabelle XI, welche eine Uebersicht der Beobachtungen giebt, ist dieselbe wie die der früheren Tabellen, die letzte Spalte enthält den Werth von $\alpha_3 + \alpha_{32}$, wie er aus den früheren Beobachtungen an Luftblasen oder Flüssigkeitstropfen in anderen Flüssigkeiten (Tab. X §. 10) gefunden wurde.

XI.

Flache Luftblasen in Wasser $\left(\frac{\sigma_2}{2} = 0{,}5\right)$

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α	$\bar{\alpha}$	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{32}$
		mm	mm	mm	mm	mm	mgr	mgr	mgr
1	Schwefelkohlenstoff	28,6	5,332	1,450	3,902	3,770	7,61	7,11	7,531
2	Olivenöl	30,7	4,901	1,362	3,539	3,465	6,26	6,00	5,856
3	»	100	4,762	1,362	3,400	3,367	5,78	5,67	
4	Terpenthinöl	20	3,803	1,000	2,803	2,689	3,920	3,615	4,210
5	»	20,8	3,808	0,939	2,869	2,693	4,115	3,625	
6	Steinöl	28,6	5,310	1,558	3,752	3,755	7,035	7,05	7,067

Flache Luftblasen in Olivenöl $\left(\frac{\sigma_2}{2} = 0{,}4568\right)$

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α	$\bar{\alpha}$	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{32}$
			mm	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	Absolut. Alkohol	?	3,770	0,923	2,847	2,666	3,204	2,808	2,825
2	»	?	3,701	0,921	2,780	2,617	3,054	2,707	
3	»	?	3,534	0,830	2,704	2,499	2,890	2,469	

Die berechneten Werthe von $\alpha_3 + \alpha_{32}$ zeigen mit den beobachteten Werthen von α und $\bar{\alpha}$ eine Uebereinstimmung, die eine vollkommene Bestätigung der theoretischen Betrachtungen genannt werden kann. Die kleine Abweichung bei $\bar{\alpha}$ für Terpenthinöl erklärt sich daraus, dafs der Randwinkel ω nicht 180^0 gewesen ist.

Bei den Versuchen an Luftblasen in Olivenöl verdrängte der aufgebrachte Alkohol das Oel sehr bald von dem horizontalen Planglas, die Luftblase änderte ihre Gestalt sehr bedeutend, das vertikale Meridianelement k verschwand, die Luftblase breitete sich bis zum Rande des aufgelegten horizontalen Planglases (vergl. §. 5) aus, und entwich in die Atmosphäre.

Es mag hier noch bemerkt werden, dafs schon ganz dünne Schichten der Flüssigkeit 3, die auf der Luftblase Newton'sche Färbenringe zeigten, genügen, um die Gestaltsänderung der Luftblase hervorzubringen. Waren die aufgebrachten Spuren der Flüssigkeit 3 noch geringer, so dafs man sie auf andere Weise kaum würde nachweisen können, so trat doch noch eine sehr merkbare, wiewohl kleinere Gestaltsänderung der Luftblase ein. Die Dicke der aufgebrachten Schicht der Flüssigkeit 3 ist in letzterem Falle kleiner als $2l$, oder die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind [1]).

Die Gestaltsänderung ist natürlich um so merklicher, je mehr α_2 und $\alpha = \alpha_3 + \alpha_{32}$ von einander verschieden sind, besonders auffallend also bei Terpenthinöl und Olivenöl.

1) Ich will bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dafs ich in einer Mittheilung über die Gröfse von l (Gött. Nachr. 1869, S. 217 Pogg. Ann. Bd. 137, S. 403, 1869) ein Versehen begangen habe, wenn ich sagte, eine dünne Flüssigkeitslamelle könne nach der Ansicht des Hrn. Plateau nicht mehr bestehen, sobald ihre Dicke $< 2l$ wird. Die von mir angeführten Versuche (*Plateau*, *rech. exp. etc.* 5ᵉ *sér. Mém. d. Brux. t. XXXIII. p.* 44. 1861) schienen mir für diese Annahme zu sprechen, während Hr. Plateau nur den capillaren Druck einer gekrümmten Flüssigkeitslamelle von der Dicke D derselben abhängig annimmt, sobald $D < 2l$ (Vergl. *Plateau*, *rech. exp.* 2ᵉ *sér. Mém. d. Brux. t. XVI. p.* 35, 1847).

Legt man flache Tropfen von Wasser oder Olivenöl auf eine mit Lycopodium-Pulver bestäubte horizontale Glasplatte, so haben diese dieselbe (umgekehrte) Gestalt, wie eine Luftblase von gleichem Volumen in diesen Flüssigkeiten, und würde man α_2 in ähnlicher Weise aus $K - k$ wie bei Luftblasen bestimmen können. Dasselbe gilt von den grofsen Wassertropfen, die der Thau in der Vertiefung gewisser Blätter, z. B. bei Kohlpflanzen bildet.

Bringt man auf solche flache Wassertropfen eine Spur Oliven- oder Terpenthinöl, oder auf einen flachen Olivenöl-Tropfen eine Spur Terpenthinöl, so sieht man auch sofort den Tropfen niedriger und breiter werden, also eine Gestaltsänderung wie bei Luftblasen.

Bei der Schwierigkeit flache Tropfen von grofsem Durchmesser von Wasser und Oel auf Glasplatten zu erhalten, habe ich darauf verzichtet, Messungen über diese Gestaltsänderungen anzustellen.

13.

Bringt man auf die Oberfläche von flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft eine kleine Menge einer Flüssigkeit 3, die sich auf dieser Oberfläche ausbreitet, so ist in den Gleichungen 5*a* bis 14*a* des §. 11

$$\sigma_2 = 0 \qquad \alpha_{32} = \alpha_3 \quad .$$

zu setzen.

Auf flache Quecksilber-Tropfen in Luft wurden kleine Tröpfchen von Wasser, Olivenöl, Terpenthinöl gebracht. Sobald sich diese auf der Quecksilber-Oberfläche ausbreiten, sieht man die Tropfen niedriger und breiter werden.

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen zusammengestellt.

XII.

Flache Quecksilbertropfen in Luft $\left(\frac{\sigma_1}{2} = 6{,}771\right)$

No.	Substanz 3	$2r$	K	k	$K-k$	α	α ber. $= \alpha_{13} + \alpha_3$
		mm	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	Wasser	20	3,529	0,830	2,699	49,33	50,83
2	Olivenöl	32	3,117	0,770	2,347	37,30	
3	»	38,2	3,164	0,796	2,368	37,96	37,95
4	»	45,5	3,125	0,755	2,370	38,03	
5	Terpenthinöl	20	2,891	0,811	2,080	29,30	
6	»	30,2	2,944	0,869	2,075	29,16	28,57
7	«	»	2,905	0,875	2,030	27,90	
8	»	34	2,837	0,687	2,150	31,30	

Die beobachteten Werthe von α stimmen mit den aus α_3 und α_{13} nach Tab. X §. 10 berechneten überein, und bestätigen somit die Theorie.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs nicht alle Beobachtungen dieses Resultat geben, und das man bei Wasser, welches auf das Quecksilber gebracht wird, α oft kleiner, bei Terpenthinöl auf Quecksilber gebracht, α oft gröfser findet, als es die Theorie erwarten läfst.

Der Grund dieser Abweichung ist hauptsächlich in der Adsorption von Dämpfen zu suchen, die sich aus der Atmosphäre auf der Quecksilber-Oberfläche, sobald diese entstanden ist, condensiren. Da nun für die von mir untersuchten Flüssigkeiten, die in Dampfform in der Atmosphäre des Beobachtungsraumes vorkommen konnten,

$$\alpha_1 > \alpha_{13} + \alpha_3$$

war, so beobachtete ich bei dem Vorgange der Adsorption eine Aenderung der Tropfen-Gestalt, K und $K-k$ wurden kleiner.

Diese Dampf-Condensation tritt, wie ich schon früher [1]) nachzuweisen versucht habe, auch an der Oberfläche fester Metalle und fester Körper überhaupt auf und ist auch bei anderen physikalischen Erscheinungen, wie z. B. bei Versuchen über Wärmestrahlung, unter Umständen eine erheb-

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.

liche Fehlerquelle, wo sie Magnus[1]) mit dem Namen Vaporhäsion bezeichnet hat.

Eine an der Oberfläche des Quecksilbers condensirte Luftschicht mag einen ähnlichen Einflufs, wie eine dünne Flüssigkeitsschicht haben.

In diesen Oberflächen-Condensationen ist der Grund der Abnahme der Capillar-Constante zu suchen, die ich selbst noch an flachen Quecksilber-Tropfen beobachtet habe, die erst im luftleeren Raume entstanden[2]), da selbst dieser luftleere Raum, wie ich auch damals ausdrücklich bemerkt habe[3]), noch Fettdämpfe enthält.

Die Verdichtung der Dämpfe an der Quecksilber-Oberfläche scheint dabei mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich zu gehen, und findet man in Räumen, die Terpenthinöldampf enthalten, K und $K - k$ ungewöhnlich klein. Ebenso sind Steinöl-Dampf und selbst das Fett der Haare und des Körpers von merklichem Einflufs auf die Gestalt der Quecksilber-Tropfen.

Es kann daher leicht kommen, dafs man die Flüssigkeit 3 auf einen Quecksilber-Tropfen bringt, der schon mit einer äufserst dünnen Schicht einer Flüssigkeit 4 überzogen ist, und dann wird

$$\alpha = \alpha_{14} + \alpha_{43} + \alpha_3$$

seyn. Je nachdem nun dieser Werth gröfser oder kleiner als $\alpha_{13} + \alpha_3$ ist, kann man α durch die Beobachtung gröfser oder kleiner finden, als es die Theorie des §. 11 verlangt. Da bei den in Tabelle X §. 10 aufgeführten Flüssigkeiten für Quecksilber und Wasser als Substanzen 1 und 3 der Werth $\alpha_{13} + \alpha_3$ sehr grofs, dagegen für Quecksilber und Terpenthinöl sehr klein ist, so mufs bei Wasser, das als Substanz 3 auf scheinbar reine Quecksilberflächen gebracht wird, α zu klein und bei Terpenthinöl als Substanz 3 α zu grofs gefunden werden. Aufserdem hängen α_{14} und α_{43} von der gröfseren oder geringeren Lamellendicke der Substanz 4 ab, die oft kleiner

1) Pogg. Ann. Bd. 130, S. 207. 1867.
2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 33. 1858.
3) *Ib.* S. 43.

als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist, und sich der Beurtheilung vollkommen entzieht, so dafs die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe bald gröfser, bald kleiner ausfallen mufs. (Vergl. §. 27.)

Der Versuch bestätigt alle diese Schlüsse in oft sehr unerwünschter Weise, da die Gestalt von Quecksilbertropfen in freier Luft oft von Spuren einer Flüssigkeit verändert wird, die man gar nicht in der Atmosphäre vermuthet.

Beim Aufbringen von Steinöl auf flache Quecksilber-Tropfen habe ich ebenfalls bei den vier von mir angestellten Versuchen α stets gröfser gefunden, als die Theorie nach den Bestimmungen der Tabelle X für $\alpha_{13} + \alpha_{3}$ erwarten liefs.

Der Einflufs der von der freien Tropfenoberfläche adsorbirten oder condensirten Dämpfe tritt bei Tropfen in freier Luft natürlich viel deutlicher hervor als bei den im vorigen §. beschriebenen Versuchen an Luftblasen, die von der sie umgebenden Flüssigkeit vor Verunreinigungen geschützt sind.

14.

Statt eine Flüssigkeit 3 auf die freie von Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit 1 oder 2 zu bringen, kann man sie auch auf die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 bringen, wie schon als allgemeinster Fall in den theoretischen Betrachtungen des §. 11 vorausgesetzt wurde.

Auf flache Olivenöl- oder Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser, die nach dem §. 7 beschriebenen Verfahren erhalten waren, wurde Terpenthinöl, auf flache Quecksilbertropfen in Wasser wurde Olivenöl, Terpenthinöl oder Steinöl gebracht.

XIII.

Flache Tropfen mehrerer Flüssigkeiten übereinander

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K-k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α	$\bar{\alpha}$	α ber. $= \alpha_{13} + \alpha_{32}$
	Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0{,}432\right)$								
		mm	mm	mm	mm	mm	mgr	mgr	mgr
1	Terpenthinöl	47,4	8,877	2,360	6,517	6,276	1,835	1,702	1,177
2	»	36,6	8,972	2,570	6,402	6,345	1,770	1,739	
	Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6{,}1343\right)$								
3	Terpenthinöl	27,1	7,526	2,256	5,270	5,321	3,721	3,803	1,177
	Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser $\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6{,}271\right)$								
4	Olivenöl	28,9	3,446	0,885	2,561	2,437	41,31	37,26	36,29
5	Terpenthinöl	30	3,192	0,984	2,208	2,257	30,58	31,96	27,72 (Nr. 5–8)
6	»	30	3,276	1,010	2,266	2,316	32,21	33,65	
7	»	30	3,122	0,905	2,217	2,208	30,83	30,58	
8	»	»	3,286	0,942	2,344	2,324	34,45	33,87	
9	Steinöl	»	3,560	1,098	2,462	2,517	38,02	39,74	32,77 (Nr. 9–10)
10	»	36,1	3,501	0,849	2,652	2,476	44,10	38,44	

Die vorstehend zusammengestellten Versuche zeigen auf den ersten Blick keine befriedigende Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt in der Schwierigkeit, die im Schnittpunkte P der gemeinschaftlichen Oberflächen vorhandenen Massen genügend zu berücksichtigen. Für die Wirkung der Oberflächenspannung α_{23} an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 wurden nur Theilchen der Flüssigkeiten 2 und 3 betrachtet, der Einflufs der in P gleichfalls vorhandenen Theilchen der Flüssigkeit 1 ganz vernachlässigt. Der Fehler ist um so gröfser, je gröfser die Masse dieser Flüssigkeitstheilchen, je gröfser die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 ist. Ebenso wurden bei der Wirkung der Kräfte α_{12} und α_{31} die im Punkte P befindlichen Massentheilchen der Flüssigkeit 3 resp. 2 vernachlässigt.

Diese Schwierigkeit ist um so gröfser, als die Dichtigkeit der Flüssigkeiten 2 und 3, die sich im Punkte P berühren innerhalb einer Entfernung von P, die kleiner als der Radius der Wirkungssphäre ist, sehr wohl durch die Gegenwart eines Theilchens der Flüssigkeit 3 modificirt seyn kann.

Die Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche besitzen ganz andere Eigenschaften, als im Innern einer Flüssigkeit, und zwar verschiedene Eigenschaften, je nach der Beschaffenheit des Körpers, an welchen die Flüssigkeit gränzt. Poisson [1]) denkt sich die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche verdichtet (*un état particulier de compression du liquide*), doch möchte ich unter Umständen, z. B. in der freien Oberfläche, auch eine negative Verdichtung oder eine Ausdehnung annehmen [2]).

Bei den Versuchen des vorigen Paragraphen modificirte Luft als Flüssigkeit 2 in der Nähe des Punktes P die Gröfse α_{13} unmerklich, da beobachtete und berechnete Werthe der in Tab. XI und XII mit α bezeichneten Gröfse nahezu übereinstimmen.

1) *Mém. d. l'inst. IX, p.* 78. 1826.

2) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.

Hat aber die Flüssigkeit 3 gröfsere Dichtigkeit, so wird die im Punkte P wirksame Masse einen merklichen Einflufs bekommen, die im Punkte P wirkenden Kräfte üben einen gröfseren Zug aus, als die durch die Beobachtungen des vorigen Abschnitts gefundenen Zahlen ausdrücken, die Gröfse α wird bei diesen Bestimmungen zu grofs gefunden. Besonders bei den Quecksilbertropfen tritt dieser Unterschied von Theorie und Beobachtung hervor.

Terpenthinöl auf Schwefelkohlenstoff gebracht, scheint von diesem schnell aufgelöst zu werden, denn die dadurch bewirkte Gestaltsänderung des Schwefelkohlenstoff-Tropfens in Wasser ist nur unbedeutend.

Bei Olivenöl und Terpenthinöl geht die Mischung langsamer vor sich, so dafs hier im ersten Augenblick die Gestalt des Olivenöltropfens viel stärker verändert wird, und sich nahezu so verhält, als wäre derselbe mit Terpenthinöl überzogen.

Für die durch Gegenwart eines Körpers 1 bedingte Dichtigkeitsänderung einer Flüssigkeit 2 oder 3 in der Nähe des gemeinschaftlichen Berührungspunktes P sprechen noch andere Umstände.

Der Versuch lehrt (vergl. §. 18), dafs ein mit einer Flüssigkeit 2 benetzter Körper die Flüssigkeitstheilchen an seiner Oberfläche festhält, so dafs sich die an der Oberfläche einer Substanz 1 haftende oder adsorbirte Flüssigkeitsschicht nur schwer von derselben entfernen läfst. Dabei kann die Substanz 1 ein fester Körper oder eine Flüssigkeit seyn. Ich werde später noch mehrfach auf diefs Verhalten von adsorbirten Flüssigkeitsschichten aufmerksam zu machen haben, und es mag auch in den hier (§. 14) beschriebenen Versuchen die adsorbirte (verdichtete?) Wasserschicht die Verunreinigung oder Mischung der aufgebrachten Substanz 3 mit Wasser begünstigt haben.

Jedenfalls ist es wahrscheinlich, dafs bei der Ausbreitung der Flüssigkeit 3 auf der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 2, wo alle Punkte dieser Fläche nach und

nach Schnittpunkte P der drei gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen geworden sind, die Dichtigkeit der Flüsssigkeit 3 in anderer Weise modificirt worden ist, als wenn sich dieselbe Flüssigkeit an der freien (von Luft begränzten) Oberfläche von 1 oder 2 ausgebreitet hätte.

Ohne Kenntnifs dieser Dichtigkeitsänderung und des Einflusses derselben auf die Gröfse der Capillar-Constanten oder Oberflächen-Spannung läfst sich natürlich auch kein mathematischer Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeits-Tropfen bei den in diesem §. beschriebenen Versuchen aufstellen.

Uebrigens will ich hier noch ausdrücklich bemerken, dafs die Flüssigkeiten nicht vollkommen beweglich sind, wie es bei den theoretischen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, dafs also die Bewegung der Flüssigkeits-Theilchen gegeneinander durch eine gewisse Reibung gehindert ist. Es wäre daher möglich, dafs die Flüssigkeit 3 auf einer sehr dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 adsorbirten Schicht der Flüssigkeit 2 sich ausbreitete, und dadurch die erwähnte Verschiedenheit von Theorie und Erfahrung bedingte. (Vgl. §. 18 und 27.)

III.

Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren.

15.

Der bekannteste Versuch der Capillarität ist wohl das Ansteigen von Flüssigkeiten in Röhren, die mit Luft gefüllt in eine Flüssigkeit 1 eingetaucht werden.

Die Flüssigkeit 1 erhebt sich dann über das horizontale Flüssigkeits-Niveau, d. h. die freie ebene Oberfläche der Flüssigkeit 1, bis zu einer mittleren Steighöhe (vergl. §. 4)

$$h = \frac{2}{\sigma} \frac{\alpha \cdot \cos \omega}{r},$$

wo α die Capillar-Constante der freien Oberfläche, σ das Spec.-Gew. der Flüssigkeit, ω der Randwinkel und r der Röhren-Radius ist.

Man kann nun aber die über dem capillaren Meniskus

und der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit 1 befindliche Luft durch eine Flüssigkeit 2 ersetzen, die auch noch das obere Ende der vertikalen Capillarröhre bedeckt. Man beobachtet dann je nachdem der Randwinkel $\omega_{12} <$ oder $> 90^0$ ist, ein Ansteigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus der gemeinschaftlichen Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 in der Capillarröhre über oder unter die Horizontal-Ebene, in der die Flüssigkeiten 1 und 2 sich aufserhalb der Capillarröhre in dem sie enthaltenden weiteren Gefäfse berühren.

Obwohl Laplace[1]) diesen Fall theoretisch behandelt hat, so sind doch meines Wissens keine Versuche in dieser Beziehung bisher angestellt worden.

Nach den im §. 1 angegebenen Hauptsätzen mufs das von dem capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche getragene Flüssigkeitsgewicht gleich der Röhrenperipherie multiplicirt mit $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ seyn. Nennt man also h_{12} die mittlere Steighöhe des capillaren Meniskus über die ebene Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 mit den specifischen Gewichten σ_1 und σ_2 in einer vertikalen Röhre vom Radius r, so ist

$$(\sigma_1 - \sigma_2)\, h_{12} \,.\, r^2 \pi = 2 r \pi \,.\, \alpha_{12} \,.\, \cos \omega_{12}$$

$$h_{12} = \frac{2}{\sigma_1 - \sigma_2} \,.\, \frac{\alpha_{12} \cos \omega_{12}}{r} \quad \ldots\ldots \quad 15.$$

Ist die Röhre nicht vollkommen cylindrisch, so ist r der Röhren-Radius an der Stelle, wo der capillare Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche die feste Wand der Capillarröhre schneidet.

Natürlich kann in dem Falle, dafs $\omega_{12} > 90^0$ ist, diese mittlere Steighöhe h_{12} auch negativ werden; es findet dann eine Depression statt. Für den Fall, dafs der Randwinkel bekannt, also z. B. $\omega_{12} = 0$ oder 180^0 ist, läfst sich aus der Gleichung 15 die Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten berechnen.

1) *Laplace, supplément au liv.* X *de la méc. cél. Oeuvres t. IV, p.* 491.

16.

Die Versuche wurden an *Wasser* und *Terpenthinöl* in der Weise angestellt, dafs in einen Glascylinder von 40^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Höhe etwas Wasser als Flüssigkeit 1 und auf dieses vorsichtig durch Herablaufen an der Wand des Glascylinders Terpenthinöl als Flüssigkeit 2 gegossen wurde. Da ein Ansteigen des capillaren Meniskus zu erwarten war, wurde die Höhe der Terpenthinölsäule bedeutend gröfser, als die der Wasserschicht gewählt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Wassersäule aufsteigen und schmolz das obere Ende der Röhre zu, so dafs dieselbe fast ganz mit Wasser gefüllt war. Der Glasfaden wurde mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 300^{mm} Länge befestigt, der eine eingeätzte Millimetertheilung trug. Auf dem oberen Ende des Glasfadens wurde unterhalb des oberen Endes der Wassersäule mit dem Glasmesser ein Feilstrich gemacht, Spiegelglasstreifen und Capillarröhre in den Glascylinder getaucht, so dafs der Feilstrich in Terpenthinöl, das untere offene Ende des Glasfadens in Wasser stand. Wurde jetzt die Spitze des Glasfadens an dem Feilstrich unter Terpenthinöl abgebrochen, so sank das Wasser in dem Capillarrohr, Terpenthinöl drang nach, und der nach oben concave Meniskus sank bis zu einer Höhe h_{12} über der horizontalen Gränzschicht von Wasser und Terpenthinöl, die mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikalen Millimetertheilung abgelesen wurde. Das Glasrohr wurde an der Stelle, wo sich der capillare Meniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$ der Schnittfläche in der § 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular-Mikrometer gemessen.

Die unter No. 1 und 2 in Tabelle XIV aufgeführten Versuche wurden in der beschriebenen Weise angestellt; bei No. 3 war der Versuch in sofern verschieden, als das

Capillarrohr, nicht mit Wasser, sondern mit Terpenthinöl gefüllt, mit dem oberen Ende unter Terpenthinöl, mit dem unteren unter Wasser getaucht wurde. Beim Abbrechen des oberen Endes unter Terpenthinöl stieg dann das Wasser von unten in dem Capillarrohr in die Höhe, dessen Wände von Terpenthinöl benetzt waren. Der capillare Meniskus bewegte sich also bei Herstellung der Gleichgewichtslage in No. 3 aufwärts in einer mit Terpenthinöl benetzten Röhre, bei No. 1 und 2 abwärts in einer mit Wasser benetzten Röhre.

XIV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Terpenthinöl

$\sigma_1 = 1 \qquad \sigma_2 = 0{,}8867 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}05665$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	□mm	mgr	°
1	0,813	54,9	22,32	1,265	0
2	0,557	79,9	22,24	1,260	0
3	0,506	56,4	14,28	0,809	50 8′

Die Einrichtung vorstehender Tabelle erläutert sich von selbst. Die letzte Spalte enthält den Randwinkel ω_{12}, wie er aus den Zahlen der vorletzten Spalte mit dem durch Tropfen-Beobachtungen bekannten Werthe der Capillar-Constante (Tabelle X §. 10)

$$\alpha_{12} = 1^{\text{mgr}},177$$

sich ergiebt. Für die Versuche No. 1 und 2 ist der Randwinkel $\omega_{12} = o$ und die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen befriedigend. Bei No. 3 war der Randwinkel ein anderer und näherte sich der Gröfse 47° 2′, welche ich mit den Tropfen-Beobachtungen gefunden hatte.

Die Verschiedenheit des Randwinkels erklärt sich aus der Verschiedenheit der Flüssigkeitsschicht, die der capillare Meniskus bei seiner Bewegung zu verdrängen hatte, und hängt mit der schon oben (§. 14) erwähnten Verschiedenheit

zusammen, welche Theilchen derselben Flüssigkeit in der Nähe der Gränzfläche mit verschiedenen Substanzen zeigen.

17.

Aehnliche Versuche wurden mit *Schwefelkohlenstoff* als Flüssigkeit 1 und *Wasser* als Flüssigkeit 2 angestellt. In diesem Falle findet jedoch eine Depression des capillaren Meniskus statt, der seine convexe Seite nach oben, dem Wasser zuwendet. Die Dicke der Schwefelkohlenstoffschicht in dem weiten Glascylinder ist also dem entsprechend gröfser, als die der darüber befindlichen Wasserschicht zu nehmen.

Das Capillarrohr war vor dem Untertanchen mit destillirtem Wasser gefüllt. Die Versuche ergaben folgende Resultate.

XV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Schwefelkohlenstoff — Wasser

$\sigma_1 = 1{,}2687 \qquad \sigma_2 = 1 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}1343$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	□mm	mgr	°
1	2,652	−25	−33,14	4,451	180
2	0,964	−66,6	−32,12	4,314	180
3	0,888	−68	−30,21	4,057	180
			Mittel	4,274	

Der Mittelwerth der Zahlen der vorletzten Spalte stimmt mit der aus Tropfen Beobachtungen abgeleiteten Constanten (vergl. Tab. X §. 10) $\alpha_{12} = 4^{\text{mgr}},256$ sehr nahe überein. Der Randwinkel ω_{12} ist also bei den Versuchen in der Capillarröhre nahezu 180° gewesen, während er nach der früheren Methode durch Tropfen-Beobachtungen an einem Planglas 167° gefunden wurde.

Man kann diese Versuche, ebenso wie die des vorigen Paragraphen als eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen ansehen.

18.

Beobachtet man die Steighöhe in vertikalen Capillarröhren, deren oberes Ende in *Olivenöl*, deren unteres in *Wasser* mündet, so findet man eine Depression oder eine Erhebung des capillaren Meniskus unter oder über die gemeinschaftliche ebene Gränzfläche beider Flüssigkeiten, je nachdem das Capillarrohr vor dem Untertauchen mit Olivenöl oder Wasser gefüllt war, je nachdem also die feste Röhrenwand mit Olivenöl oder Wasser benetzt war. Es scheint mir diefs Verhalten sehr bemerkenswerth, da es zeigt, wie eine von einem festen Körper adsorbirte Flüssigkeitsschicht sich nur schwer von demselben vertreiben läfst. Wasser, das mit der festen Wand erst in Berührung *kommt*, verhält sich anders als Wasser, das mit der festen Wand schon in Berührung *ist*; ebenso Olivenöl.

XVI.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Olivenöl

$\sigma_1 = 1$ $\sigma_2 = 0{,}9136$ $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0{,}0432$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	□mm	mgr	° ′
1	2,612	—18	—23,51	—1,015	118 58
2	2,304	34,1	39,29	1,697	35 57

Die letzte Spalte der vorstehenden Zusammenstellung enthält die Werthe des Randwinkels ω_{12} unter der Annahme berechnet, dafs $\alpha_{12} = 2^{\text{mgr}},096$ ist, wie es durch Tropfen-Beobachtungen gefunden wurde.

Bei den Olivenöl-Tropfen, die unter ein mit Wasser benetztes Planglas gebracht wurden, habe ich oben (§. 10) den Randwinkel $\omega_{12} = 17^0$ gefunden, einen Werth, der bei der Unsicherheit der benutzten Methode von dem hier für den analogen Fall gefundenen $35^0\,57'$ nicht grade auffallend abweicht.

IV.

Steighöhen in Capillarröhren von mehreren Flüssigkeiten übereinander.

19.

Eine vierte Methode Capillarerscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten zu beobachten besteht darin, dafs man über eine Flüssigkeit u in einem Capillarrohr eine zweite Flüssigkeit o bringt, und die gemeinschaftliche Steighöhe beider Flüssigkeiten beobachtet.

Diese Methode ist, wie auch oben §. 2 erwähnt wurde, schon von Th. Young, Gay-Lussac und Bède benutzt worden.

Giebt man der oberen Flüssigkeitssäule im Capillarrohr die Länge h_o und nennt h_u die Erhebung des gemeinschaftlichen Meniskus über das horizontale ebene Niveau oder die freie Oberfläche der unteren Flüssigkeit u aufserhalb des Capillarrohres, r_o den Radius der Capillarröhre an der Stelle des Meniskus der freien (von Luft begränzten) Oberfläche der oberen Flüssigkeit. r_{ou} denselben für den Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten innerhalb der Capillarröhre, und behält die früher gebrauchte Bezeichnungsweise bei, so wird das über das horizontale Niveau der Flüssigkeit u gehobene Flüssigkeitsgewicht von den beiden Menisken getragen. Es ist dann nach Gleichung 1 §. 1

$$-\frac{2\alpha_o \cos\omega_o}{r_o} - \frac{2\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}}{r_{ou}} + h_o\sigma_o + h_u\sigma_u = o$$

$$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou} = \tfrac{1}{2}\frac{r_{ou}}{r_o}\left[r_o(h_o\sigma_o + h_u\sigma_u) - 2\alpha_o\cos\omega_o\right] \quad 16.$$

Für den speciellen Fall $r_o = r_{ou}$ wird diese Gleichung

$$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou} = \frac{r_o(h_o\sigma_o + h_u\sigma_u) - 2\alpha_o\cos\omega_o}{2}$$

$$= \frac{\Sigma r h\sigma - 2\alpha_o\cos\omega_o}{2} \quad 17.$$

Man ersieht daraus, dafs die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche bestimmt ist, sobald $\Sigma r h\sigma$ sowie α_o, die Capillar-Constante der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und die beiden Randwinkel ω_o und ω_{ou}

bekannt sind. Der erste ist in vielen Fällen $= o^0$ oder wenigstens bekannt anzunehmen, da die Gröfse $\alpha_o \cos \omega_o$ aus der Steighöhe der Flüssigkeit o in Capillarröhren bestimmt ist (vergl. §. 4); ω_{ou} ist aber nicht bekannt, und würde auch, wie wir später sehen werden, nur in wenigen Fällen $= o^0$ oder 180^0 gesetzt werden können.

Im allgemeinen ist diese Methode daher zur Bestimmung der Capillar-Constanten gemeinschaftlicher Flüssigkeits-Oberflächen nicht zu empfehlen. Sie hat jedoch den Vorzug leichter Ausführbarkeit, erfordert geringe Flüssigkeitsmengen, und gestattet bald die Flüssigkeit 1 als obere und die Flüssigkeit 2 als untere Flüssigkeit zu nehmen, bald es umgekehrt zu machen, mag σ_1 gröfser oder kleiner als σ_2 seyn.

Ferner läfst sich mit Hülfe dieser Methode sofort übersehen, dafs die Capillar-Constante α_u der unteren Flüssigkeit, auf die es nach der Theorie von Poisson[1]) allein ankommen soll, gar keinen Einflufs hat, und dafs $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ und $\alpha_o \cos \omega_o$ das von der Capillarität getragene Flüssigkeitsgewicht allein bestimmen.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dafs h_o sehr klein seyn kann, sobald es $> 2l$, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist. Die Gleichung 17 gilt dann in aller Strenge, da die freie Oberfläche der Flüssigkeit o und die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u sich dann nahe an derselben Stelle der Capillarröhre befinden. Es wird dann $h_o = o$

$$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou} + \alpha_o \cos \omega_o = r \,.\, h_u \frac{\sigma_u}{2} \quad . \quad . \quad 18.$$

Für den Fall $\omega_{ou} = \omega_o$ würde die Erscheinung, wie bei dem Ansteigen einer Flüssigkeit in einer Capillarröhre seyn, sobald man die Capillar-Constante α der einen Flüssigkeit durch

$$\alpha_{ou} + \alpha_o = \alpha$$

ersetzte. Eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht 2 auf einem Meniskus kann also die Steighöhe einer Flüssigkeit 1 sehr modificiren und verkleinern, sobald

$$\alpha_{12} + \alpha_2 < \alpha_1.$$

1) *Poisson, nouvelle théorie de l'action capillaire, p.* 142. 1831.

Bringt man Oel auf Wasser, so ist nach der Tabelle X §. 10

$$\alpha_1 = 8^{mgr},253 \qquad \alpha_{12} + \alpha_2 = 5^{mgr},856;$$

es mufs also ein starkes Sinken der Flüssigkeit in der Capillarröhre beim Aufbringen des Oels stattfinden, wie in der That Thom. Young[1]) zuerst beobachtet hat.

20.

Ich stellte die Versuche in ähnlicher Weise wie die §. 4 und §. 16 beschriebenen an. Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capilllarrohr liefs ich eine Flüssigkeitssäule der Flüssigkeit o aufsteigen, etwas höher als h_o werden sollte. Mit dem oberen zugeschmolzenen Ende wurde die Capillarröhre durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 100^{mm} bis 200^{mm} Länge befestigt, der eine eingeätzte Millimetertheilung trug. Der die Capillarröhre bildende Glasfaden wurde an seinem unteren Ende mit dem Glasmesser eingeritzt und abgebrochen, so dafs die untere Oeffnung mit dem Nullpunkt der Millimetertheilung zusammenfiel und man schon an der uneingetauchten Röhre die Höhe h_o bestimmen konnte. Diese Vorsicht war in den Fällen nöthig, wo sich der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten o und u durch optische Methoden nicht mehr wahrnehmen liefs.

Wurde nun das untere Ende des Glasfadens mit der Millimetertheilung in die Flüssigkeit u getaucht, ohne dafs die Kautschuckringe mit der Flüssigkeit in Berührung kamen, und die obere zugeschmolzene Spitze der Capillarröhre abgebrochen, so stieg die Flüssigkeit o in der Röhre in die Höhe, die Flüssigkeit u folgte nach und man konnte h_o und h_u mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikal gestellten Millimeterscale ablesen.

1) *Young works I, p.* 463. 1855. *Encycl. Britt. Cohesion Sect. II*, 1816.

Der Glasfaden wurde darauf an der Stelle des oberen Meniskus durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r_o$ der Schnittfläche in der §. 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular Mikrometer bestimmt. Auf die Bestimmung des Durchmessers $2r_{ou}$ habe ich bei den vorliegenden Versuchen verzichtet, da andere Fehlerquellen, wie die verschiedene Weite der Capillarröhren, besonders die Veränderlichkeit des Randwinkels ω_{ou} bei diesen Versuchen einen viel gröfseren Einflufs haben, und es mir hauptsächlich darauf ankam, die Abhängigkeit der gemeinschaftlichen mittleren Steighöhe von der Capillar-Constante α_o der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit nachzuweisen.

Aus demselben Grunde ist auch an den beobachteten Gröfsen h_o und h_u, die sich immer auf die Kuppe der Menisken beziehen, die Correction $\frac{r}{3}$ oder eine ähnliche entsprechende Correction fortgelassen worden. Bei der Berechnung der Constanten $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ nach Gleichung 16 wurden für $\alpha_o \cos \omega_o$ die Gröfsen der Capillar-Constante α_o benutzt, wie ich sie Tab. II §. 4 aus Steighöhen in Capillarröhren gefunden hatte.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Beobachtungen an *Schwefelkohlenstoff* und *Wasser*. In der ersten Versuchsreihe war das specifisch leichtere Wasser oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche wandte seine convexe Seite nach oben; in der zweiten Versuchsreihe war der specifisch schwerere Schwefelkohlenstoff oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche hatte seine concave Seite nach oben gekehrt. In der ersten Versuchsreihe stieg der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche an einer mit Wasser benetzten, in der zweiten Versuchsreihe an einer mit Schwefelkohlenstoff benetzten Röhrenwand in die Höhe.

XVII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser oben — Schwefelkohlenstoff unten

$\sigma_o = 1$ $\sigma_{ou} = 1,2687$

$2\alpha_o = 14^{mgr},47$ $\alpha_{ou} = 4^{mgr},256$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	□mm	mgr	° ′
1	0,316	0,6	62,4	12,62	—0,92	77 21
2	0,306	1,4	43,4	8,62	—2,92	46 35
3	0,268	7,2	35,2	6,95	—3,76	27 56
4	0,259	22,8	31,8	8,17	—3,15	42 15
5	0,276	34,9	21,1	8,50	—2,99	45 28
6	0,093	112,3	35,2	7,27	—3,60	32 14

Schwefelkohlenstoff oben — Wasser unten

$\sigma_o = 1,2687$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 6^{mgr},65$ $\alpha_{ou} = 4^{mgr},256$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	° ′
1	0,325	1,8	86,2	14,37	3,84	25 33
2	0,435	2,0	55,5	12,63	2,97	45 44
3	0,325	21,0	64,9	14,87	4,09	16 4
4	0,247	63,8	4,4	15,42	4,36	0

Die mit $\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$ überschriebene Spalte zeigt, dafs nur bei den Versuchen 3 und 4 der zweiten Versuchsreihe der Randwinkel ω_{ou} sehr klein oder 0^0 gewesen ist, wenn man für α_{ou} den durch Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) gefundenen Werth $4^{mgr},256$ zu Grunde legt. Da die Flüssigkeiten sich im Laufe der Zeit mischen, und der Randwinkel ω_{ou} sich mit der Zeit ändert, wie schon aus Beobachtungen an flachen Tropfen hervorging, so kann der verschiedene Werth des Randwinkels ω_{ou} bei den verschiedenen Versuchen grade nicht auffallen, zumal hier ebenso, wie bei den Versuchen des Abschnitts III (§. 16 bis 18), die Reibung der Flüssigkeit und des capillaren Meniskus in der Capillarröhre die Höhe h_u, bis zu der die untere Flüssigkeit sich über das allgemeine Niveau erhebt, wesentlich beeinflussen und zu klein ausfallen lassen können.

Die Form des Meniskus und des Randwinkels ω_{ou} der

gemeinschaftlichen capillaren Oberfläche schien mir auch von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit welcher die Flüssigkeiten in der Capillarröhre aufsteigen. Diese Geschwindigkeit ist aber auch von der Länge und Weite des untergetauchten und des mit Luft gefüllten Theiles der Capillarröhre abhängig.

Ein Verschieben der Capillarröhre in den Kautschuckringen brachte die Menisken an andere Stellen der Röhrenwandung, hatte aber auf die Gröfse von h_u keinen merklichen Einflufs.

21.

Eine Reihe ähnlicher Versuche wurde an *Wasser* und *Olivenöl, Terpenthinöl* oder *Steinöl* angestellt, welche Flüssigkeiten alle kleinere Capillar-Constanten und kleineres specifisches Gewicht als Wasser haben.

Der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche kehrte die concave Seite nach oben, wenn das leichtere Oel, die convexe Seite nach oben, wenn das schwerere Wasser die obere Flüssigkeit bildete.

Ueber den einzelnen Versuchsreihen ist der Werth α_{ou}, den Beobachtungen an flachen Tropfen (Tab. X §. 10) für die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u ergeben hatten, und mit welchem der in der letzten Spalte aufgeführte Randwinkel $\vartheta_{ou} = 180^0 - \omega_{ou}$ aus den Zahlen der vorletzten Spalte abgeleitet wurde, angegeben.

XVIII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander

Steinöl oben — Wasser unten

$\sigma_o = 0{,}7977$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 5^{mgr},132$ $\alpha_{ou} = 3^{mgr},834$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	° '
1	0,245	6,9	69,2	9,158	2,013	58 31
2	0,208	14,5	45,2	5,914	0,391	84 9
3	0,227	15,5	39,5	5,887	0,377	84 21

Wasser oben — Steinöl unten.

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 0{,}7977$

$2\alpha_o = 14^{mgr},47$ $\alpha_{ou} = 3^{mgr},834$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$	$\theta^o{}_u$
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,524	16,3	46,8	14,06	—0,205	86° 56′
2	0,230	34,5	76,3	10,98	—1,745	62 56
3	0,174	71,7	78,3	11,66	—1,405	68 31

Terpenthinöl oben — Wasser unten.

$\sigma_o = 0{,}8867$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 5^{mgr},530$ $\alpha_{ou} = 1^{mgr},177$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\sigma_{ou}\cos\omega_{ou}$	ω_{ou}
	mgr	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,400	0,5	33,9	6,835	0,661	55° 47′
2	0,495	3,8	25,9	7,249	0,860	46 55
3	0,335	5,3	36,9	6,968	0,719	52 21

Wasser oben — Terpenthinöl unten.

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 0{,}8867$

$2\alpha_o = 14^{mgr},47$ $\alpha_{ou} = 1^{mgr},177$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,669	0	18,6	5,52	—4,475	
2	0,529	1,1	38,6	9,06	—2,705	
3	0,529	2,3	35,6	8,96	—2,755	
4	0,586	5,2	36,9	11,11	—1,68	0°
5	0,339	10,7	66,8	11,84	—1,31	0
6	0,677	11,8	27,1	12,13	—1,17	0
7	0,744	15,7	18,9	12,07	—1,20	0
8	0,357	17,4	62,5	12,98	—0,74	51 3′

Olivenöl oben — Wasser unten.

$\sigma_o = 0{,}9136$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 6^{mgr},542$ $\alpha_{ou} = 2^{mgr},096$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$	$\alpha_{ou}\cos\omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,416	7,8	22,8	6,22	—0,15	85° 38′
2	0,451	8,1	18,8	5,21	—0,32	81 20

Wasser oben — Olivenöl unten.

$\sigma^o = 1$ $\sigma_u = 0{,}9136$

$2\alpha_o = 14^{mgr},47$ $\alpha_{ou} = 2^{mgr},096$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mg		° ′
1	0,444	9,4	56	13,44	—0,51	75 46
2	0,301	23,4	74,6	13,79	—0,34	80 40
3	0,268	28,4	86,3	14,38	—0,05	77 36

Alkohol oben — Olivenöl unten

$\sigma_o = 0{,}7906$ $\sigma_u = 0{,}9136$

$2\alpha_o = 4^{mgr},476$ $\alpha_{ou} = 0^{mgr},226$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,363	10	18,1	4,436	—0,020
2	0 330	15	16,2	4,395	—0,040

Olivenöl oben — Alkohol unten

$\sigma_o = 0{,}9136$ $\sigma_u = 0{,}7906$

$2\alpha_o = 6^{mgr},341$ $\alpha_{ou} = 0^{mgr},226$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,582	10	13,5	5,77	—0,28
2	0,346	15	27,9	6,19	—0,07

Die Beobachtungen zeigen wieder, dafs der Randwinkel ω_{ou} bei den verschiedenen Versuchen nicht constant gewesen ist, mit Ausnahme der Versuchsreihe: Wasser oben — Terpenthinöl unten, wo für No. 4 bis 7 ein Werth α_{ou} gefunden wird, der mit der früheren Bestimmung aus Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) nahe übereinstimmt, wenn man den Randwinkel $\omega_{ou} = 180^0$ setzt. Für die Messungen No. 1 bis 3 derselben Reihe erklärt sich der zu kleine Werth von $\Sigma r h \sigma$ oder $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ aus der sehr dünnen Wasserschicht, die das Terpenthinöl bedeckt. Das am capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche vom Wasser aufgelöste Terpenthinöl stieg als specifisch leichter in der Wassersäule in die Höhe, verbreitete sich hier (vgl. §. 26) und verunreinigte den oberen Meniskus der freien Wasseroberfläche, der dann nicht mehr die Constante für

Wasser, sondern eines Gemisches von Wasser und Terpenthinöl besafs. Für die Beobachtung No. 1 war das Wasser über der Terpenthinölsäule mit etwas Fliefspapier fortgetupft worden.

Bei der Versuchsreihe Olivenöl oben — Wasser unten war die gemeinschaftliche Oberfläche entschieden nach oben concav, während im Widerspruch hiermit $\omega_{ou} >$ als 90^0 aus den beobachteten Steighöhen folgen würde. Der Grund also, dafs ein zu kleiner Werth von h_u beobachtet wurde, mufs wohl in der Reibung der Flüssigkeiten gegen die Röhrenwandung gesucht werden, die das Zustandekommen der Gleichgewichtslage sehr beträchtlich verzögerte.

Dasselbe würde von den am Schlufs der Tabelle XVIII aufgeführten Versuchen mit Alkohol und Olivenöl gelten, wo wegen der Kleinheit von α_{ou} die Schwankungen vielleicht noch auffallender sind.

22.

Ich habe ferner noch einige Versuchsreihen bei einigen in jedem Verhältnifs mischbaren Flüssigkeiten angestellt, bei denen also $\alpha_{ou} = o$ zu setzen ist, und das über das allgemeine Niveau der unteren Flüssigkeit gehobene Flüssigkeits-Gewicht nur von dem Meniskus der freien Oberfläche oder der Constante α_o abhängt.

XIX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Terpenthinöl oben — Olivenöl unten

$\sigma_o = 0{,}8867$ $\sigma_u = 0{,}9136$

$2\alpha_o = 5^{mgr},530$ $\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma rh\sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,549	10	12,6	5,602
2	0,585	15	6	5,495
3	0,222	20	34	5,405
			Mittel	5,501

Olivenöl oben — Terpenthinöl unten

$\sigma_o = 0,9186$ $\sigma_u = 0,8867$

$2\alpha_o = 6^{mgr},542$ $\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,610	10	10	5,489
2	0,316	15	24.3	5,574
3	0,171	20	50,8	5,420
			Mittel	5,494

Alkohol oben — Wasser unten

$\sigma_o = 0,7906$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 4^{mgr},476$ $\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,509	10	11,4	4,915*
2	0,396	5	49,5	10,59*
3	0,301	20	13,6	4,421
4	0,200	20	29,1	4,489
			Mittel	4,455

Wasser oben — Alkohol unten

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 0,7906$

$2\alpha = 14^{mgr},47$ $\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,719	20	32,7	7,656
2	0,680	15	2,3	5,719
3	0,585	15	3,6	5,218
4	0,331	10	81,4	12,31
5	0,179	15	150	11,94
6	0,158	20	198	13,96

In der That zeigen die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche für $\Sigma r h \sigma$ mit wenigen Ausnahmen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, einen Werth, der mit dem aus Steighöhen in Capillarröhren (§. 4) abgeleiteten Werth der Constante $2\alpha_o$ sehr nahe übereinstimmt, wie diefs aus Gleichung 16 folgt, sobald man darin $\alpha_{ou} = o$ setzt.

Bei der Versuchsreihe »Olivenöl oben — Terpenthinöl unten« beobachtete ich nach dem Abbrechen der oberen zu-

geschmolzenen Spitze des Capillarrohres eine Zeit lang gar keine Bewegung; dann trat plötzlich eine Bewegung ein, und zwar bewegte sich die Flüssigkeit etwa so schnell, als ob Terpenthinöl allein in dem Capillarrohr aufgestiegen wäre. Das Terpenthinöl verdrängte nämlich das Olivenöl von der Glaswand, und sobald es den Meniskus des Olivenöls bedeckt hatte, nahm es die Olivenölsäule mit empor. Es wird diese Anschauung dadurch bestätigt, dafs $\Sigma r h \sigma$ in diesem Falle bedeutend kleiner als $2\alpha_0$ für Olivenöl gefunden wird, dagegen mit $2\alpha_0$ für Terpenthinöl so nahe übereinstimmt, wie man es bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist das Mittel nur aus den letzten beiden Versuchen genommen, da für No. 1 und 2 bei der geringen Höhe h_0 das längs der Röhrenwand diffundirende Wasser den Wassergehalt des Alkohols und somit auch $2\alpha_0$ vergröfsert hatte.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist bei allen Versuchen der obere Wassermeniskus durch schnelle Diffusion oder Auflösung des specifisch leichteren Alkohols und Aufsteigen in der specifisch schwereren Wassersäule verunreinigt worden, und hat naturgemäfs dann eine kleinere Capillar-Constante besessen, als $2\alpha_0 = 14^{\mathrm{mgr}}47$ für Wasser. Je nach der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher diese Verunreinigung vor sich gegangen, sind auch die Zahlen der Spalte $\Sigma r h \sigma$ verschieden grofs ausgefallen; am gröfsten in den letzten Versuchen der ganzen Reihe, wo eine kleine Luftblase zwischen der Wasser- und Alkoholsäule die Diffusions- oder Verbreitungsgeschwindigkeit des Alkohols im Wasser verzögert hatte.

23.

Aehnliche Resultate wie die hier beschriebenen Versuche, haben die in ähnlicher Weise angestellten Versuche von Bède[1]) ergeben, die ich mit den in diesem Aufsatz gebrauchten Bezeichnungen hier folgen lasse. Ueber jeder Versuchsreihe stehen die von Bède bestimmten Capillar-

1) *Mém. cour. Brux.* XXX, *p.* 187. 1860.

Constanten der freien Oberfläche der von ihm benutzten Flüssigkeiten.

XX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Steinöl oben — Wasser unten

$\sigma_o = 0{,}791$ $\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 5^{mgr}{,}220$ $2\alpha_u = 15^{mgr}{,}068$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	6,397	0,588
2	0,613	6,681	0,730
3	0,343	6,810	0,795
4	0,204	6,976	0,878
5	0,160	6,831	0,805
		Mittel	0,7595

Steinöl oben — Schwefelsäure unten

$\sigma_o = 0{,}791$ $\sigma_u = 1{,}831$

$2\alpha_o = 5^{mgr}{,}220$ $2\alpha_u = 11^{mgr}{,}542$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	2,483	—1,368
2	0,613	2,820	—1,200
3	0,343	2,641	—1,289
4	0,204	3,080	—1,070
5	0,160	2,800	—1,210
6	0,094	3,149	—1,035
		Mittel	—1,195

Wasser oben — Chloroform unten

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 1{,}497$

$2\alpha_o = 15^{mgr}{,}068$ $(2\alpha_u = 5^{mgr}{,}724)$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,343	10,15	—2,459
2	0,094	5,57	—4,746
		Mittel	—3,652

Analog den Resultaten meiner Versuche (§. 21) wandte auch bei den von Bède angestellten der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Wasser seine

concave Seite, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Schwefelsäure oder Wasser und Chloroform seine convexe Seite der oben befindlichen specifisch leichteren Flüssigkeit zu.

Bei der Unkenntnifs des Randwinkels ω_{ou} läfst sich aus diesen Versuchen der Werth der Capillar-Constante α_{ou} nicht ableiten, da er (Chloroform-Wasser vielleicht ausgenommen) zwischen 0° und 180° gelegen haben mufs.

Gay-Lussac[1]) beobachtete die Depression von Quecksilber in einer mit Wasser oder wäfsrigem Alkohol benetzten Röhre, und fand folgende Resultate, die mit den nach Gleichung 17 §. 19 berechneten Werthen von $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ im Folgenden zusammengestellt sind. Die darin angegebenen Werthe von α_o sind nach den Messungen von Gay-Lussac[2]) berechnet.

XXI.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser — Quecksilber

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 13{,}6$

$2\alpha_o = 15^{mgr},13$ $(\alpha_{ou} = 42^{mgr},58)$

$2r$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,730	mm −7,415	mgr −60,23	mgr −37,68	27° 15′

Alkohol — Quecksilber

$\sigma_o = 0{,}8197$ $\sigma_u = 13{,}6$

$2\alpha_o = 4^{mgr},984$ $(\alpha_{ou} = 40^{mgr},71)$

No.	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,473	mm −8,026	mgr −66,65	mgr −35,81	28° 36′

Man sieht, dafs diese Zahlen mit den aus Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen abgeleiteten Bestimmungen (Tab. X §. 10) gut übereinstimmen. Der Randwinkel ω_{ou}

1) *Laplace, méc. cél. t. IV*, p. 496 *Poisson, nouv. théor.* p. 147.
2) *Poisson, nouv. théor.* p. 113. *Laplace, méc. cél. t. IV*, p. 524.

ist aber auch für Quecksilber-Alkohol bei den Gay-Lussac'schen Versuchen nicht $= 180^0$ zu setzen.

Berlin im August 1869.

V.

Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten.

24.

Schneiden sich die drei gemeinschaftlichen Oberflächen dreier Flüssigkeiten in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie drei Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillar-Constanten oder Oberflächenspannungen der drei capillaren Oberflächen, und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist

$$\frac{\alpha_{12}}{\sin\theta_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin\theta_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin\theta_1} \quad \ldots\ldots \quad 1.$$

In dieser Gleichung bezeichnen $\theta_3\ \theta_2\ \theta_1$ die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberfläche, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte $\alpha_{12}\ \alpha_{23}$ und α_{31} zusammenfällt, mit einander einschliefsen. α_{12} ist die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 etc.

Ein linsenförmiger Wassertropfen auf einer Quecksilberfläche, über der sich Luft oder Oel befindet, würde den angegebenen Voraussetzungen entsprechen. Das Quecksilber mag die Flüssigkeit 1, das Wasser die Flüssigkeit 2, Luft oder Oel die Flüssigkeit 3 repräsentiren. $\theta_3\ \theta_2\ \theta_1$ sind die Winkel, welche die im Punkte P zusammenstofsenden keilförmigen Stücke der drei Flüssigkeiten in der Schneide des Keiles besitzen, wie aus Fig. 1 Taf. I zu ersehen ist.

Die Winkel $\theta_3\ \theta_2\ \theta_1$ kann man in der Gleichung 1 durch ihre Supplementwinkel $\omega_3\ \omega_2\ \omega_1$ ersetzen; diese sind dann die Winkel eines Dreiecks, dessen drei Seiten beziehlich $= \alpha_{12}\ \alpha_{31}$ und α_{23} gemacht sind, oder dessen Seiten parallel den drei Meridianelementen der Fig. 1 Taf. I liegen, wie die Fig. 2 Taf. I zeigt.

Construirt man also ein Dreieck, dessen drei Seiten proportional den Capillar-Constanten (Oberflächen-Spannungen) der gemeinschaftlichen Oberflächen dreier in einem Punkte zusammentreffender Flüssigkeiten sind, so geben die Aufsenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der drei betreffenden Flüssigkeiten für diesen Punkt [1]).

Daraus folgt unmittelbar, dafs *die Randwinkel längs der krummen Schnittlinie der drei Flüssigkeiten innerhalb jeder einzelnen Flüssigkeit constant seyn müssen*, da die Gröfsen α nur von der Natur der sich berührenden Flüssigkeiten abhängen und innerhalb derselben Flüssigkeits-Oberfläche constant sind.

Die Schnittcurve der drei Oberflächen mufs ein Kreis seyn. In der That zeigt der Versuch sofort die Richtigkeit dieser letzten beiden Schlüsse, sobald man Wasser auf eine gewöhnliche horizontale Quecksilberfläche bringt, wo das Wasser einen linsenförmigen Tropfen oder eine dünne Schicht mit kreisförmiger Oeffnung auf dem Quecksilber bildet. (Vergl. unten §. 27.)

Sind von den Capillar-Constanten α_{12} α_{31} α_{23} und den Randwinkeln θ_3 θ_2 θ_1 drei Gröfsen unbekannt, so lassen sich die übrigen drei aus denselben berechnen, und zwar mit denselben Methoden, mit denen man die Seiten und Winkel eines Dreiecks aus drei gegebenen Stücken berechnet.

Für den Fall, dafs man nur zwei Flüssigkeiten zusammenbringt, z. B. Wasser auf Quecksilber in Luft legt, würde $\alpha_{31} = \alpha_1$, $\alpha_{23} = \alpha_2$ werden, oder α_{31} und α_{23} die Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten.

25.

Mit den im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes durch den Versuch bestimmten Gröfsen der Capillar-Constanten werden sich also die Randwinkel berechnen lassen aus der Gleichung

1) Dieser Satz ist meines Wissens zuerst von Neumann ausgesprochen worden.

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - 2\alpha_{31}\alpha_{23}\cos\omega_3$$

$$-\cos\theta_3 = \cos\omega_3 = \frac{\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2}{2\alpha_{31}\alpha_{23}} \quad . \quad . \quad 2.$$

Für ω_2 und ω_1 lassen sich natürlich analoge Gleichungen aufstellen.

Der Winkel θ_3 wird unmöglich, d. h. *eine Ausbreitung der Flüssigkeit 2 über die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 3 findet statt,* sobald $\cos\omega_3 \overline{\overline{>}} 1$

$$\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2 \overline{\overline{>}} 2\alpha_{31}\alpha_{23}$$

$$(\alpha_{31} - \alpha_{23})^2 \overline{\overline{>}} \alpha_{12}^2$$

$$\pm(\alpha_{31} - \alpha_{23}) \overline{\overline{>}} \alpha_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Eine Flüssigkeit 2 auf die freie, d. h. von Luft begränzte, Oberfläche einer Flüssigkeit 1 gebracht, breitet sich aus, sobald

$$\alpha_{12} \overline{\overline{<}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

d. h. sobald die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gleich oder kleiner als die Differenz der Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 oder als der von Poisson theoretisch gefundene Werth der Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ist.

Uebrigens ergiebt sich dieser Satz, sobald es nicht darauf ankommt den Randwinkel ω_3 zu bestimmen, einfach durch die Bemerkung, dafs die Differenz zweier Dreieckseiten stets kleiner als die dritte Seite seyn mufs.

Als Flüssigkeit 1 ist stets die Flüssigkeit mit gröfserer Capillar-Constante zu wählen, da die Theilchen zusammenbleiben werden, deren gegenseitige Anziehung die gröfsere ist, oder die Theilchen derjenigen Flüssigkeit, die die gröfsere (von der gegenseitigen Anziehung abhängige) Capillar-Constante besitzen.

Das Vorzeichen der Gleichung 3 ist stets so zu wählen, dafs die linke Seite eine positive Gröfse wird, da eine Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung einer Flüssigkeit eine wesentlich positive Gröfse ist.

Es mag hier gleichzeitig daran erinnert werden, dafs die

ganze Theorie der Capillarität sich aus dem Princip herleiten läfst, dafs die Flüssigkeits-Oberfläche ein Minimum wird. Es scheint, dafs *beim Zusammenbringen mehrerer Flüssigkeiten dieselben sich so anordnen, dafs die Summe sämmtlicher Oberflächen-Spannungen möglichst klein wird.*

Verdrängt eine Flüssigkeit 2 die Flüssigkeit n von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und n, so kann man wieder die Flüssigkeit 2 durch eine Flüssigkeit 3 von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und n verdrängen etc. Die Bedingungen dafür sind nach Gleichung 3

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{2n}$$
$$\alpha_{2n} > \alpha_{23} + \alpha_{3n}$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

oder diese Gleichungen addirt

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{23} + \ldots \alpha_{n-1\,n} \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

Für ein Gas oder den luftverdünnten Raum als Flüssigkeit n würde in dieser Gleichung der untere Index n fortzulassen seyn, und α_1 und α_{n-1} die Capillar-Constante der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und $n - 1$ bedeuten.

Die verschiedenen gemeinschaftlichen Oberflächen folgen dann auf einander in derselben Reihenfolge, wie wenn sie nach der Gröfse ihrer Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung geordnet wären. Die Dicke der einzelnen Flüssigkeitsschichten darf jedoch nicht 0 werden, und mufs, falls die Gröfsen α die gewöhnliche Bedeutung haben sollen $> 2l$ oder gröfser als der doppelte Radius der Wirkungssphäre seyn.

Ist die Dicke der Flüssigkeiten 2, 3 .. $n - 1$ sehr klein, wie z. B. bei den Versuchen des Abschnittes II, so ist die Summe der einzelnen Oberflächen-Spannungen gleich der Gesammt-Spannung der übereinander gelagerten Oberflächen und stets kleiner als die Spannung der ursprünglichen (freien oder mit der Flüssigkeit n gränzenden) Oberfläche der Flüssigkeit 1.

26.

Die beste Methode, die Verbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit 1 zu beob-

achten, besteht darin, dafs man an Tropfen oder Blasen die mit der Ausbreitung verbundene Gestaltsveränderung beobachtet.

Nach dem im vorhergehenden Paragraphen Gesagten mufs im Falle der Ausbreitung der flache Tropfen niedriger werden, oder genauer gesagt, die Gröfse $K - k$ mufs abnehmen. Die ganze Tropfenhöhe K wird ebenfalls abnehmen, sobald der Randwinkel θ sich nicht merklich ändert.

Die im Abschnitt II (§. 11 bis 14) beschriebenen Versuche zeigen in der That diese Abnahme.

Aus der in §. 10 Tab. X gegebenen Uebersicht geht hervor, dafs die Poisson'sche Relation für Quecksilber oder Wasser und eine Reihe von Flüssigkeiten nicht erfüllt ist. Es ist also mit der Theorie in Uebereinstimmung und hätte sich aus derselben vorhersagen lassen, dafs Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl sich auf flachen Luftblasen in Wasser ausbreiten, wie ich es in §. 12, oder dafs sich Wasser, Olivenöl und Terpenthinöl auf flachen Quecksilbertropfen in Luft ausbreiten, wie ich es in §. 13 nachgewiesen habe.

Ebenso breitete sich absoluter Alkohol auf einer flachen Luftblase in Olivenöl aus (§. 12), da auch für Alkohol und Olivenöl die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche $0^{mgr},226 = \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2 = 3^{mgr},760 - 2^{mgr},599 = 1^{mgr},161$ ist.

Der kleinste Werth der Capillar-Constante α_{12} ist 0. In diesem Falle sind die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältnifs mischbar und die Gleichung 3 ist stets erfüllt; die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante α_{23} breitet sich auf der Flüssigkeit 1 mit gröfserer Capillar-Constante α_{13} aus.

In der That ist §. 14 gezeigt worden, dafs sich Terpenthinöl auf der Oberfläche von flachen Olivenöl-Tropfen in Wasser, oder flachen Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ausbreitet.

Flache Wassertropfen in Olivenöl lassen sich erhalten, wenn man dieselben auf einer Quecksilberschicht ruhen läfst,

über welche das Olivenöl gegossen ist. $K - k$ ist an diesen Tropfen dasselbe, wie bei flachen Olivenölblasen in Wasser (§. 7); es wird kleiner, sobald man Alkohol an die Gränze von Oel und Wasser bringt, ein Beweis, dafs sich der Alkohol auf dieser Gränzfläche ausbreitet, wie es aus den Zahlen der Tabelle X §. 10 mit Hülfe der Theorie vorherzusagen war.

Ebenso breiteten sich, wie früher (§. 14) gezeigt wurde, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl (Flüssigkeit 2) auf flachen Quecksilbertropfen (der Flüssigkeit 1) in Wasser (Flüssigkeit 3) aus, da α_{12} für diese Flüssigkeiten nach Tabelle X §. 10 beziehlich $34^{mgr},19$, $25^{mgr},54$ oder $28^{mgr},94$ kleiner als $\alpha_{13} - \alpha_{23}$, d. h. kleiner als $40^{mgr},48$, $41^{mgr},40$ oder $38^{mgr},75$ ist.

Auch bei geschmolzenen Körpern läfst sich diese Ausbreitung beobachten.

Für geschmolzene Metalle ist, wenn dieselben sich in jedem Verhältnifs legiren, ebenfalls $\alpha_{12} = 0$.

Bringt man zu einem flachen auf Kohle geschmolzenen Tropfen von Gold oder Silber mit den Capillar-Constanten [1]) $181^{mgr},5$ resp. $79^{mgr},75$ eine Spur Blei [2]), dessen Capillar-Constante $45^{mgr},66$ bei 330^0 und bei 1200^0 oder 1000^0 also noch beträchtlich kleiner ist, so sieht man augenblicklich die Tropfenhöhe und $K - k$ beträchtlich abnehmen, wie es die Theorie vorhersehen läfst. Das geschmolzene Blei mit kleinerer Capillar-Constante überzieht sofort den ganzen Tropfen, und die Oberflächenspannung wird bedeutend kleiner, wie vorher.

Die Gröfse $K - k$, welche bei reinem Gold und Silber 4^{mm} beträgt, nimmt dabei um 1^{mm} und mehr ab. Möglicher Weise findet auch eine oberflächliche Oxydation des Bleiüberzuges statt, obwohl die Tropfen-Oberfläche metallisches Aussehen behält.

Flache Kupfertropfen mit einer ganz dünnen Oxydschicht bekleidet sind viel niedriger als solche mit reiner Oberfläche,

1) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 148. 1869.
2) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 642. 1869.

weil das die Oberfläche bedeckende Kupferoxyd eine viel kleinere Capillar-Constante wie Kupfer hat. Dabei ist α_{12} für die Gränze von Kupfer und Kupferoxyd $= 0$ angenommen, da nach Versuchen von Matthiessen[1]) das Oxyd in dem Metalle sich aufzulösen scheint.

Die Schicht, welche schon diese Gestaltsveränderung der Tropfen hervorruft, ist so aufserordentlich dünn, dafs sie sich anderen Beobachtungs-Methoden, Spectral-Analyse vielleicht ausgenommen, vollkommen entzieht[2]).

Wird die auf die Oberfläche einer Flüssigkeit aufgebrachte Substanz sehr schnell von derselben aufgelöst, so kann begreiflicher Weise die Gestaltsveränderung der capillaren Oberfläche ausbleiben. Diefs ist z. B. der Fall, wenn man Terpenthinöl auf flache Schwefelkohlenstofftropfen in Wasser bringt (vergl. §. 14).

Kleine Mengen Zinn, Kupfer oder Silber auf flache Tropfen von geschmolzenem Gold, oder Zinn auf flache Tropfen von geschmolzenem Silber gebracht, änderten die Gestalt dieser Tropfen nicht merklich.

Die aufgebrachten Metalle scheinen also schneller als das Blei von geschmolzenem Gold und Silber aufgelöst zu werden. Vielleicht habe ich auch eine vorhandene geringe Gestaltsveränderung der Tropfen übersehen, da ich diese Versuche aus Mangel an reiner Substanz an verhältnifsmäfsig kleinen Tropfen anstellen mufste.

27.

Aus der Gröfse der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche des Quecksilbers und der im ersten Abschnitt (Tab. X §. 10) aufgeführten Flüssigkeiten ergiebt sich, dafs stets $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist, dafs also nach Gleichung 3 §. 25 alle in jener Tabelle aufgeführten Flüssigkeiten, speciell also auch Wasser und eine wäfsrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron sich auf einer freien Quecksilber-Oberfläche ausbreiten müfsten.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 224. 1860.
2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 138. S. 147. 1869.

Damit steht nun scheinbar im Widerspruch die Thatsache, dafs man linsenförmige Wassertropfen auf eine Quecksilberoberfläche legen kann, und dafs dieselben, wie Draper[1]) und Paalzow[2]) gezeigt haben, sich zusammenziehen und kleineren Durchmesser annehmen, wenn man einen elektrischen Strom in den Wassertropfen eintreten und durch das Quecksilber austreten läfst. Der linsenförmige Wassertropfen breitet sich dagegen aus, wenn der elektrische Strom in umgekehrter Richtung fliefst. Schon sehr schwache elektrische Ströme bringen, wie ich gefunden habe, diese Wirkung hervor. Die Zusammenziehung des Tropfens nimmt mit der Dauer und Stärke des elektrischen Stromes zu. Man ersieht hieraus, dafs die Natur der Gränzfläche von wesentlichem Einflufs auf die Gestalt des Wassertropfens ist, dafs Spuren einer dritten Substanz auf die Trennungsfläche von Quecksilber und Wasser gebracht, wie die hier durch Elektrolyse abgeschiedenen kleinen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff die Tropfengestalt beeinflussen, selbst wenn sie ihrer geringen Menge wegen mit anderen Beobachtungs-Methoden kaum wahrgenommen werden können.

Paalzow hat ferner gezeigt, dafs durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu dem Wasser ebenfalls eine Zusammenziehung, durch Zusatz von Chromsäure eine Ausbreitung des Wassertropfens hervorgerufen werden kann. Er nimmt an, dafs selbst das best gereinigte Quecksilber an seiner Oberfläche Sauerstoff und eine geringe Menge Oxyd enthalte; durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff oder den Zusatz des unterschwefligsauren Natrons werde diese Oxydschicht reducirt, das capillare Verhalten des Quecksilbers zu Wasser alterirt, die Abstofsung zwischen beiden Flüssigkeiten vermehrt, und so die Zusammenziehung des Tropfens herbeigeführt.

Wäre diese Erklärung richtig, so müfste auch das in

1) *Phil. Mag. t. XXVI, p*, 187, 1845. In diesem Aufsatz ist jedoch die Stromrichtung umgekehrt angegeben.

2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 420, 1858.

§. 8 untersuchte Quecksilber mit einer Oxydschicht bekleidet gewesen seyn, es müfsten sich die Zahlen der Tab. X §. 10 für Quecksilber — Wasser auf dieses mit einer Oxydschicht bekleidete, für Quecksilber — unterschwefligs. Natron auf Quecksilber mit reiner Oberfläche beziehen. Dadurch würde also immer noch nicht erklärt, warum Tropfen von Wasser und von unterschwefligsaurem Natron sich auf Quecksilber nicht ausbreiten.

Der Widerspruch löst sich aber sofort, wenn man reines Quecksilber anwendet, das gar keine Spuren einer fremden Flüssigkeit, besonders eines fetten oder ätherischen Oeles enthält. Man erhält diefs in folgender Weise.

Das Quecksilber wird unter Umrühren längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, der ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, digerirt, um es von beigemengtem Oxyd und fremden Metallen zu befreien. Darauf wird es von der Schwefelsäure und den beigemengten unlöslichen Salzen getrennt, indem man es wiederholt durch einen an der Aufsenseite mit Siegellack zusammengeklebten Trichter von reinem Schreibpapier mit nicht zu enger Oeffnung hindurchlaufen läfst. Das scheinbar reine Quecksilber wird dann längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt oder, und dieses Verfahren ist mehr zu empfehlen, man läfst es aus einem Papiertrichter mit sehr enger Oeffnung wiederholt in eine mit heifsem destillirtem Wasser gefüllte Porcellanschale laufen. In dem Wasser lösen sich die dem Quecksilber beigemengten fremden Flüssigkeiten, Säuren, Oele usw. auf. Das Wasser wird von dem Quecksilber, wie vorher die Schwefelsäure, mittelst Papiertrichter getrennt, wobei man in die Trichter aus Schreibpapier noch einen Trichter mit gröfserer Oeffnung aus Fliefspapier setzen kann. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, läfst man schliefslich das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte Porcellanschale [1]) und auf die-

1) Die Porcellanschale zeigt an der Stelle, wo sie vom auffallenden Quecksilberstrahl getroffen wurde, ein System schön gefärbter Newton'scher Farbenringe von unregelmäfsiger elliptischer Gestalt. Die gefärbte La-

selbe Weise in eine trockne Glasflasche laufen, in welcher es, nachdem dieselbe verkorkt worden, erkaltet.

Bringt man das so gereinigte Quecksilber in ein durch Abwaschen mit Alkohol, Abtrocknen mit einem reinen Tuche und Erwärmen über einer Gasflamme gereinigtes Uhrglas, so breiten sich Wasser und eine wäſsrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron darauf aus.

Läſst man das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte reine Glasflasche laufen und in der wohlverkorkten Flasche erkalten, so breitet sich das Wasser auch auf der Oberfläche des kalten Quecksilbers aus.

Berührt man die Quecksilber-Oberfläche mit einem frisch gezogenen Glasfaden von $0^{mm},1$ oder kleinerem Durchmesser, auf dessen Oberfläche eine Spur Olivenöl oder Terpenthinöl vertheilt ist, so zieht sich das Wasser zu einem linsenförmigen Tropfen auf demselben zusammen. Gleichzeitig ändert der Wassertropfen seine Lage auf der Quecksilberfläche und wird von der Stelle fortgetrieben, auf welche das Oel aufgebracht wurde.

Der Durchmesser des Wassertropfens wird um so kleiner, je mehr Oel man auf die Quecksilber-Oberfläche bringt. Die aufgebrachte Oelschicht breitet sich auf der freien Quecksilber-Oberfläche zu einem dünnen Häutchen von gleichmäſsiger Dicke aus, vermindert, wie oben §. 13 auseinandergesetzt wurde, die Oberflächenspannung der Quecksilber-Oberfläche und die Gleichung 2 § 25 giebt einen realen Werth des Randwinkels ω_3. Der Wassertropfen hat um so kleineren Durchmesser, je dicker die Oelschicht auf der Quecksilberfläche ist. Breitet sich die Oelschicht auf der einen Seite des Wassertropfens aus, und vermindert

melle, deren Dicke nach Auſsen langsamer abnimmt, als nach Innen, zeigte nach dem Auslaufen von 10 bis 15 Pfund Quecksilber an der dicksten Stelle blau — violet erster Ordnung bis gelblich grün zweiter Ordnung im reflectirten Licht; sie war in $Cl\,H$ schwer, in $NO_3\,H_2$ leichter löslich, und bin ich geneigt, dieselbe für Quecksilberoxyd zu halten. Ob die durch Reibung von Quecksilber und Porcellan erregte Elektricität zu ihrer Bildung beiträgt, müssen weitere Versuche lehren.

hier die Oberflächenspannung des Quecksilbers, so wird der ganze Wassertropfen nach der anderen Seite von der gröfseren Spannung der dort unveränderten Quecksilberfläche herübergezogen.

Bringt man unterschwefligsaures Natron zu dem linsenförmigen Wassertropfen, so zieht er sich noch mehr zusammen, da die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und unterschwefligsaurer Natronlösung gröfser als die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und Wasser ist.

Wird der mit Oel bekleidete Glasfaden mit der freien Oberfläche eines linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber in Berührung gebracht, so breitet sich das Oel auf der Wasserfläche aus, vermindert die Oberflächenspannung derselben, und der Tropfen vergröfsert seinen Durchmesser. Bringt man gleichzeitig den mit Oel genetzten Glasfaden durch tieferes Eintauchen in das Wasser auch mit der gemeinschaftlichen Gränzfläche von Quecksilber und Wasser in Berührung, so breitet sich auch auf dieser das Oel aus, vermindert deren Oberflächenspannung (§. 14) und der Wassertropfen nimmt noch gröfseren Durchmesser an.

Ist die auf die freie oder an Quecksilber gränzende Wasserfläche gebrachte Oelmenge zu grofs, so gleitet der kleine Oeltropfen auf der mit Oel bekleideten Wasserfläche (vergleiche weiter unten § 29) nach der Peripherie des linsenförmigen Tropfens, breitet sich auf der freien Quecksilberfläche aus und man beobachtet jetzt natürlich bei verminderter Spannung der letzteren die oben beschriebene Erscheinung der Zusammenziehung des Wassertropfens.

Es ist wohl zu bemerken, dafs kleine auf die Oberfläche einer Flüssigkeit x gebrachte Oelmengen den scharfen Rand des linsenförmigen Wassertropfens nicht überschreiten. Der Rand wirkt ähnlich, wie die scharfen Schnittränder einer vertikalen Röhre, bei welcher die Gröfse der herabfallenden Tropfen von der Substanz der Röhre oder von dem Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz unabhängig ist.

Beim Aufbringen gröfserer Oelmengen auf die freie Wasser, oder Quecksilberfläche fällt der scharfe Rand des linsenförmigen Tropfens fort, das Oel breitet sich über alle Oberflächen aus, indem sich auch eine Oelhaut zwischen die gemeinschaftliche Oberfläche von Wasser und Quecksilber drängt, und es entsteht ein linsenförmiger, oben stark, unten schwach gewölbter Wassertropfen. Diese Form läfst die Theorie aus den Zahlen der Tab. X § 10 vorhersehen, da die in der Linsenperipherie zusammenwirkenden Oberflächenspannungen sind:

$$\alpha_{18} = 34{,}19 + 3{,}76 = 37^{\text{mgr}}{,}95$$
$$\alpha_{12} = 34{,}19 + 2{,}10 = 36^{\text{mgr}}{,}29$$
$$\alpha_{23} = 2{,}10 + 3{,}76 = 5^{\text{mgr}}{,}86.$$

Der obere Theil der Flüssigkeitslinse ist nahezu eine Halbkugel.

In freier Luft condensirt das Quecksilber so schnell die in derselben enthaltenen Dämpfe, dafs nur unter besonders günstigen Umständen eine Ausbreitung des Wassers auf der freien Quecksilberoberfläche stattfindet. Meist bleibt das Wasser als linsenförmiger Tropfen liegen, dessen Durchmesser schnell abnimmt, da die Oberflächenspannung des Quecksilbers schneller als die des Wassers durch diese Dampf-Condensation geändert wird. Der Randwinkel des Wassers gegen Quecksilber ändert sich mit der Menge und der Natur der dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich aus den condensirten Dämpfen gebildet und das Quecksilber überzogen hat. Diefs erklärt auch die verschiedene Gestalt der linsenförmigen Wassertropfen, die man im Allgemeinen auf dem Quecksilber beobachtet, falls nicht besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen sind.

Häufig zieht sich ein flacher linsenförmiger Wassertropfen auf einer (unreinen) Quecksilberfläche zusammen, wenn man darauf haucht. Läfst man die ausgeathmete Luft durch mit Wasser benetzte v. Babo'sche Perlröhren streichen, so wird diese Wirkung bedeutend geschwächt, rührt also von fremden der ausgeathmeten Luft in Dampfform beigemengten Substanzen her. Nach kurzer Zeit verflüch-

tigen sich dieselben und der Wassertropfen nimmt wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Ich glaube, dafs Flüssigkeitsschichten, deren Dicke ein Milliontel eines Millimeters nicht übersteigt, auf diese Weise schon wahrgenommen werden können, und dafs diese Methode unter günstigen Umständen die auf optischen Erscheinungen beruhenden an Empfindlichkeit noch übertrifft.

Tropfen einer wäfsrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron nahmen bei den von mir angestellten Versuchen auf kalten Quecksilber-Oberflächen stets linsenförmige Gestalt an. Es mufs dahin gestellt bleiben, ob einer Verunreinigung des Quecksilbers oder kleinen Fehlern in den Zahlen der Tab. X §. 10 das Ausbleiben der Ausbreitung in diesem Falle zuzuschreiben ist. Bei der grofsen Schwierigkeit dieser Untersuchungen kann ich nicht behaupten, vollkommen reines Quecksilber benutzt zu haben, und liefse sich die erwähnte Frage nur mit einem Aufwande an Zeit und Mitteln entscheiden, die mir leider augenblicklich nicht zu Gebote stehen. Einen wesentlichen Einflufs auf die übrigen Versuche dieser Mittheilung oder die aus denselben abgeleiteten Schlüsse haben jedoch die Verunreinigungen des Quecksilbers, falls solche wirklich vorhanden waren, nicht gehabt.

Wird die gemeinschaftliche Gränze von Quecksilber und Wasser mit elektrolytisch abgeschiedenem gasförmigen Wasserstoff bekleidet, so wird sich die capillare Spannung dieser Gränzfläche der Summe der capillaren Spannungen einer freien Quecksilber- und einer freien Wasserfläche, d. h. der Gröfse $55^{mgr},03 + 8^{mgr},25 = 63^{mgr},28$ nähern, und um so gröfser seyn als die capillare Spannung $42^{mgr},58$ der gemeinschaftlichen Berührungsfläche von Wasser und Quecksilber, je mehr Wasserstoff an dieser Gränze abgeschieden wird. Die Contraction des Wassertropfens mufs also mit der abgeschiedenen Menge Wasserstoff zunehmen, wie es auch der Versuch lehrt.

Die durch elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff an der Quecksilber-Oberfläche gebildete Oxydschicht vermindert

die capillare Spannung der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber — Wasser, und der Tropfen vergröfsert seinen Durchmesser.

Durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, welche die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, wird die Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche des Quecksilbers erheblich vermindert.

Auf einer (unreinen) Quecksilberfläche können gleichzeitig linsenförmige Tropfen von Wasser und unterschwefligsaurem Natron mit verschieden grofsem Randwinkel schwimmen.

Die dünne Flüssigkeitsschicht, mit der eine scheinbar reine Quecksilberfläche bekleidet ist, kann an verschiedenen Stellen verschiedene Dicke und verschiedene Beschaffenheit haben. Dann zeigen die linsenförmigen Wassertropfen an den verschiedenen Stellen der Quecksilber-Oberfläche verschiedenen Randwinkel.

Erzeugt man durch Behauchen der Quecksilberfläche viele solche linsenförmige Wassertröpfchen gleicher Gröfse, so lassen sich die Stellen mit gleichem und verschiedenem Randwinkel leicht erkennen. Man sieht ein sogenanntes *Hauchbild*. Auf die in ähnlicher Weise entstehenden Hauchbilder auf festen Substanzen, wie Glas oder Metallplatten, zu denen auch die von Quecksilbertropfen auf belichteten Jodsilberplatten erzeugten Bilder (*Daguerre-Bilder*) zu rechnen sind, werde ich später bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Steinöl, Alkohol, Aether rufen ähnliche Erscheinungen wie fette und ätherische Oele hervor. Statt die leicht verdampfbaren Flüssigkeiten direct auf die Quecksilber-Oberfläche zu bringen, genügt es häufig einen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit in der Nähe der Quecksilber-Oberfläche verdampfen und die von ihm ausgesandten Dämpfe von derselben adsorbiren zu lassen, die sich dann auf der Quecksilberfläche als cohärente Flüssigkeitsschicht ausbreiten und Bewegungen oder Formveränderungen der linsenförmi-

gen Wassertropfen auf dem Quecksilber in der oben beschriebenen Weise hervorrufen.

Die Wirkung der dünnen auf die Oberfläche des Wassers und des Quecksilbers gebrachten Flüssigkeitsschichten erreicht ein Maximum, sobald die Dicke derselben eine Gröfse $2l$ überschreitet, d. h. die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Durch Beobachtung der Maximal-Wirkung, die eine gemessene Flüssigkeits-Menge auf einer Quecksilberfläche von bekannter Gröfse hervorbringt, kann man also die Gröfse $2l$ bestimmen. Ich werde darauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Bei den §. 8 beschriebenen Versuchen an Quecksilber-Tropfen in verschiedenen Flüssigkeiten hat eine geringe Verunreinigung des Quecksilbers einen weniger störenden Einflufs, weil die umgebende Flüssigkeit 2, z. B. das Wasser, in welchem der Quecksilber-Tropfen liegt, ein gröfseres Volumen einnimmt und durch Auflösung dieselbe entfernt. Die Bestimmung der Capillar-Constante α_{12} bezieht sich also auf die Berührungsfläche von wenigstens in grofser Annäherung reinem Wasser und Quecksilber.

Statt einen linsenförmigen Tropfen zu bilden, kann das Wasser auch in einer dünnen Schicht mit kreisförmiger Oeffnung das Quecksilber bedecken. Der Randwinkel des Wassers gegen die Quecksilberfläche ist in beiden Fällen derselbe.

28.

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit 1 auf eine Flüssigkeit 2, so dafs

$$\alpha_1 > \alpha_2 \qquad \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2,$$

so wird die Flüssigkeit 2 über den ganzen Tropfen von Flüssigkeit 1 sich ausbreiten, und dieser linsenförmige Gestalt annehmen.

Wird also ein Wassertropfen auf Olivenöl gebracht, so wird auch die obere Fläche desselben mit einer dünnen Oelschicht bekleidet, so dafs ein kleiner Oeltropfen, wie

Lüdtge[1]) gezeigt hat, auf derselben wie auf einer freien Oeloberfläche sich ausbreitet. Der gröfste Durchmesser des Wassertropfens übertrifft bedeutend den Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie von oberer Linsenfläche und der an dieser Stelle kegelförmig vertieften freien Oeloberfläche. Der Tropfen hat etwa die Gestalt der Fig. 3 Taf. I. Es ist diefs in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie, da auf ein Element der kreisförmigen Schnittlinie die Spannungen wirken (nach Tab. X §. 10)

$$\alpha_2 = 3^{mgr},76 \qquad \alpha_{12} = 2^{mgr},10$$

$$\alpha_3 = 3,76 + 2,10 = 5^{mgr},86,$$

wo α_3 die Oberflächenspannung der Oellamelle auf der oberen Linsenfläche bedeutet.

Der Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie nimmt zu oder ab, wenn man α_3 durch Aufbringen von etwas Terpenthinöl auf die obere Linsenfläche oder α_2 durch Aufbringen derselben Flüssigkeit auf die freie Oeloberfläche verkleinert. Die Zu- oder Abnahme ist aber lange nicht so auffallend wie bei den analogen Erscheinungen an linsenförmigen Wassertropfen auf Quecksilber.

29.

Wie auf freien Quecksilberflächen condensiren und verbreiten sich auch auf freien Oberflächen anderer Flüssigkeiten z. B. des Wassers die in der Atmosphäre enthaltenen Dämpfe fremder Flüssigkeiten. Werden diese Verunreinigungen nicht mit grofser Leichtigkeit von der condensirenden Flüssigkeit 1 aufgelöst, so bilden sie einen dünnen Ueberzug, der auf die Ausbreitung anderer Flüssigkeiten 2 an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 von Einflufs seyn kann.

Die Hauchbilder auf verschiedenen Flüssigkeits-Oberflächen erklären sich also auch durch den verschiedenen Randwinkel, den die condensirten Wassertröpfchen mit der in verschiedener Weise verunreinigten Oberfläche der Flüssigkeit 1 einschliefsen.

Von den verschiedenen Fällen der Ausbreitung einer

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 372.

Flüssigkeit 2 auf einer Flüssigkeit 1 ist besonders die Ausbreitung fetter Oele auf Wasser vielfach untersucht worden, wie die unten [1]) angegebene, lange nicht erschöpfende Zusammenstellung zeigt.

Bringt man eine kleine Menge eines fetten Oeles, etwa einen an einem Glasstabe hängenden Olivenöl-Tropfen auf die ebene freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber in einem gröfseren Gefäfse, so breitet er sich auf dieser aus, wie auf einer krummen Oberfläche.

Ist die Menge des aufgebrachten Oeles nicht zu gering, so dafs sie nicht schnell von der darunterstehenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so zieht sich die Oelhaut nach einiger Zeit zu linsenförmigen Tropfen zusammen. In ähnlicher Weise bleibt ein zweiter Oeltropfen auf einer Wasser- oder Quecksilberfläche liegen, auf der sich schon ein erster Oeltropfen ausgebreitet hat.

Hat eine Wasserfläche längere Zeit an freier Luft gestanden, so dafs ihre freie Oberfläche durch eine aus der Atmosphäre condensirte Flüssigkeitsschicht genügend verunreinigt ist, so nimmt schon, wie G. Hagen zuerst bemerkt hat, der erste aufgebrachte Oel-Tropfen linsenförmige Gestalt an.

Die Erklärung dieser Erscheinungen mufs meiner Mei-

1) *Franklin*, *Phil. trans.* 1774, *p.* 445.
Mann, *Mém. d. Brux.* 1780, *p.* 255.
Martin Wall, *Manch. Mém.* 1785, *t. II*, *p.* 419.
Ben. Prévost, *ann. d. chim.* (1) *t.* XXI, *p.* 254; *t.* XXIV, *p.* 31, 1797. Gilb. Ann. Bd. XXIV, S. 158. 1806.
Draparnaud, *ann. d. chim.* (1), *t.* 47, *p.* 304. 1803. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 143. 1806.
Carradori, *Brugnatelli Giorn.* 1797. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 134, 1806.
Link, Gilb. Ann. Bd. 24, S. 121. 1806.
Th. Young lect. II. p. 659, 1807.
Fusinieri, *Brugn. Giorn.* 1821. Frankenheim, Cohäsionslehre S. 152.
Weber, Wellenlehre 1825, S. 78.
Frankenheim, Cohäsionslehre 1835, 134 bis 152.
G. Hagen, Abh. Berl. Akad. 1845, S. 32.

nung nach in einer Aenderung gesucht werden, die das Oel in Berührung mit Wasser oder Quecksilber durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) erfährt. Das so in seinen Eigenschaften modificirte Oel besitzt eine gröfsere Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung, welche sich von der des ursprünglichen nicht modificirten Oeles um so mehr unterscheidet, je weiter die Veränderung vorgeschritten ist. Das wenig modificirte Oel (Flüssigkeit 2) verhält sich nun gegen das gar nicht oder mehr modificirte Oel wie gegen eine andere Flüssigkeit mit anderer Capillar-Constante.

Der linsenförmige Oeltropfen wird von einem gar nicht oder wegen der langsamen Diffusion nur wenig modificirten Oele, der Flüssigkeit 2, gebildet, welche an der Gränze mit Luft und der stark modificirten, das Wasser oder Quecksilber bedeckenden, Oelschicht beziehlich eine Oberflächenspannung α_2 oder α_{21} hat, die beide kleiner als die Oberflächenspannung α_1 der mit der dünnen stark modificirten Oelschicht bedeckten freien Wasser- oder Quecksilber-Oberfläche sind. Je nach der Gröfse der Constanten α_1 α_2 und α_{21} wird die Flüssigkeit 2 als linsenförmiger Tropfen mit verschiedenem Randwinkel auf der Oberfläche der Flüssigkeit 1 liegen bleiben oder sich ausbreiten, wie es auch der Versuch lehrt.

Fig. 4 Taf. I giebt den Querschnitt eines Oeltropfens auf einer ölhaltigen Wasserfläche. Die Gestalt desselben ändert sich mit der vom Wasser schon aufgelösten Oelmenge und der Beschaffenheit der das Wasser bedeckenden Oelhaut. Im Allgemeinen wird der Tropfen um so flacher, je länger er auf dem Wasser liegen bleibt.

Beim Behauchen der auf Wasser schwimmenden Oellinsen beobachtet man unter Umständen bei genügender Beweglichkeit der Flüssigkeitsoberflächen eine ähnliche Zusammenziehung der Oellinse und Aenderung des Randwinkels, wie ich es oben §. 27 beim Behauchen von Wasserlinsen auf Quecksilber beschrieben habe. Die Erscheinung erklärt sich wie dort durch Substanzen, die in Dampfform der aus-

geathmeten Luft beigemengt sind, und auf der Wasserfläche condensirt werden.

Wie bei Wasser und Quecksilber kommen auch bei Oel und Wasser dünne Oelschichten mit kreisförmigen Löchern vor, deren Randwinkel derselbe wie für eine Oellinse auf derselben Wasserfläche ist.

Durch Vorstehendes erklärt sich auch die interessante Erscheinung, welche man bei der Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer gröfseren Wasserfläche, etwa auf einem Teiche, beobachtet. Unter Bildung der prachtvollsten Interferenzfarben breitet sich ein Theil des Oeles auf der Wasserfläche zu einer mehrere Quadratfufs grofsen Schicht aus. Der übrige Theil bleibt als linsenförmiger Tropfen in Mitten der farbigen Oelhaut liegen. Die letztere wird allmählig dünner, zieht sich dann an einigen Stellen zu unregelmäfsig begränzten Flecken zusammen und wird nach und nach vom Wasser absorbirt. Wird die dünne Oelhaut um den linsenförmigen Tropfen unendlich schmal, so breitet sich dieser plötzlich auf der freien Wasseroberfläche aus, ich möchte sagen, die Oellinse explodirt unter Bildung einer neuen Oelhaut von gleichförmiger Färbung oder Dicke und von 2 bis 3 Zoll Durchmesser; darauf wiederholt sich der oben beschriebene Vorgang von neuem.

Mit kleinen Oeltröpfchen gelingt dieser Versuch zuweilen auch in einem mit reinem Wasser gefüllten Teller.

30.

Aufser den im vorigen Paragraphen besprochenen sind noch eine grofse Anzahl anderer Ausbreitungs-Versuche angestellt worden.

Gewöhnlich beobachtet man die Ausbreitung in der Art, dafs Staubtheilchen auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit dieser gleichsam fortgestofsen werden, oder dafs die Flüssigkeit 2, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, Newton'sche Farbenringe zeigt. Durch die an den Staubtheilchen haftenden fremden Substanzen wird jedoch die Flüssigkeits-Oberfläche leicht verunreinigt und optische Me-

thoden sind ungenügend, sobald die aufgebrachte Flüssigkeitslamelle zu dünn wird, oder die beiden Flüssigkeiten nahezu denselben Brechungsexponenten haben.

Da ferner die mit einander in Berührung gebrachten Substanzen durch gegenseitige Auflösung oder chemische Einwirkung ihre Capillar-Constante ändern oder gar neue flüssige chemische Verbindungen sich bilden, wobei auch die atmosphärische Luft und die in derselben enthaltenen Dämpfe wesentlich berücksichtigt werden müssen, so kann in manchen Fällen ein Erfolg beobachtet seyn, der mit den in §. 2 angegebenen Gesetzen scheinbar in Widerspruch steht. Bei gehöriger Kritik der von verschiedenen Beobachtern benutzten Methoden und mit diesen Methoden gefundenen Thatsachen wird man sie aber alle in Uebereinstimmung mit der Theorie finden.

Ein großer Theil der mir bekannten Ausbreitungsversuche läfst sich nach den in Tab. X §. 10 enthaltenen Zahlenangaben beurtheilen. Die Gröfse der unbekannten Capillarconstanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten läfst sich in vielen Fällen angenähert schätzen, wenn man bedenkt, dafs im Allgemeinen α_{12} um so kleiner ist, je mehr die Flüssigkeit 1 von der Flüssigkeit 2 aufgelöst wird oder umgekehrt.

Zur leichteren Vergleichung der Theorie mit den im Folgenden angeführten Resultaten andrer Beobachter lasse ich die Capillar-Constanten α bei mittlerer Temperatur für einige Flüssigkeiten folgen.

	α	Beobachter
Aether	$1^{mgr},815$	Wilhelmy [1])
wäfsriger Alkohol (spec. Gew. 0,842)	$2^{mgr},589$	Bède [2])
Seifenwasser ($\frac{1}{30}$ Seife)	$3^{mgr},22$	Plateau [3])
Glycerin	$5^{mgr},143$	Wilhelmy [4]).

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 52. 1864.
2) *Mém. cour. sav. étr. Brux. t.* XXX, *p.* 160. 1860.
3) *Plateau, recherches etc.* 8ᵉ *sér. Mém. acad. Brux. t. XXXVII*, *p.* 91. 1868.
4) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 13. 1864.

Die unter den Namen der einzelnen Beobachter aufgeführten Reihen sind so geordnet, dafs immer die tiefer stehende Flüssigkeit sich auf der höher stehenden ausbreitet.

Draparnaud[1])	Carradori[2])	Link[3])
Wasser Weingeist	Wasser Weingeist Aether Wolfsmilchsaft	Wasser fette Oele Steinöl Terpenthinöl Weingeist
Wasser äther. Oele		
Olivenöl Weingeist		
	P. du Bois-Reymond[4])	
Wasser Terpenthinöl	warmes Oel kaltes Oel	
Wasser Alkohol	Oel Alkohol	Glycerin Alkohol
Wasser Aether	Oel Aether	Glycerin Aether.

31.

Der einfachste Fall der Ausbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ist der, wo die beiden Flüssigkeiten sich in jedem Verhältnifs mischen und also in der Gleichung $4\ \alpha_{12} = 0$ zu setzen ist. Dann wird die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante auf der Flüssigkeit mit gröfserer Capillar-Constante sich ausbreiten, oder genauer gesagt, die gröfsere Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche 1 zieht gleichsam die Oberflächentheilchen der Flüssigkeit 2 von geringerer Oberflächenspannung mit sich fort.

1) *Ann. d. chim.* (1) *t* 47, *p.* 303. 1803. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 131. 1806.

2) *Ann. d. chim.* (1) *t.* 51, *p.* 216. 1804. Gilb Ann. Bd. 24, S. 139. 1806.

3) Gilb. Ann. Bd. 24, S. 123. 1806.

4) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 196. 1858.

P. du Bois-Reymond[1]) beobachtete, dafs ein heifser Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche derselben aber nicht erwärmten Flüssigkeit gebracht, sich dort ebenfalls ausbreitet. Da die Capillar-Constante einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so ist $\alpha_1 > \alpha_2$ und der Versuch aus der Theorie vorherzusagen.

Derselbe Beobachter[2]) hat auf die im Innern der Flüssigkeit 1 durch die Ausbreitung der Flüssigkeit 2 hervorgerufenen Strömungen aufmerksam gemacht, indem er eine Oelschicht statt auf eine feste Unterlage, auf eine Wasserschicht legte. Bei der Ausbreitung von absolutem Alkohol auf der Oberfläche der Oelschicht treten Wirbelbewegungen im Innern derselben ein, und das Wasser hebt sich unter dem Ausbreitungs-Mittelpunkt. Diese secundären Erscheinungen erklären sich, wie schon P. du Bois-Reymond[3]) bemerkt, dadurch, dafs der Alkohol die an ihn gränzende Oelschicht mit sich fortreifst, und treten alle Mal mehr oder weniger stark ausgeprägt auf, sobald man eine Flüssigkeit 3 auf die dünne Flüssigkeitsschicht 2 bringt, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ausgebreitet hatte. Die Flüssigkeit 3 verbreitet sich auf der Flüssigkeit 2, sobald $\alpha_{23} < \alpha_2 - \alpha_3$, ruft im Innern der Flüssigkeit 2 Strömungen hervor und rollt die dünne Flüssigkeitsschicht 2 gleichsam von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 ab. Dabei kommt die Flüssigkeit 3 mit der Flüssigkeit 1 in Berührung, und nun hängt es von den Gröfsen α_2 α_3 α_{12} α_{23} und α_{31} ab, ob die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 vertreibt, oder nicht.

Aufserdem spielt bei diesem complicirten Vorgang die mehr oder weniger unbekannte Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander eine Rolle.

Es ist also durchaus falsch zu sagen, dafs, sobald $\alpha_2 > \alpha_3$ die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 vertreibt. So verdrängt z. B. Olivenöl ($\alpha_3 = 3^{mgr},76$) den Alkohol ($\alpha_2 = 2^{mgr},599$) von

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 202. 1859.
2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 197. 1859.
3) *Ib.* S. 199.

einer Quecksilberfläche, auf welche man nebeneinander zwei Tropfen dieser Flüssigkeiten bringt, obwohl $\alpha_3 > \alpha_2$ ist. Der Grund liegt eben darin, dafs für Quecksilber-Olivenöl $\alpha_{13} = 34^{mgr},19$, für Quecksilber-Alkohol $\alpha_{12} = 40^{mgr},71$, im letzteren Falle also beträchtlich gröfser ist. $\alpha_{23} = 0^{mgr},226$ für Alkohol-Olivenöl hat wegen seiner Kleinheit nur einen unbedeutenden Einflufs bei dieser Erscheinung.

Für den Fall, dafs man die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen vernachlässigen kann, d. h. wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten in jedem Verhältnifs mischbar oder die α mit doppeltem Index klein sind, wird freilich die Flüssigkeit mit kleiner Capillar-Constante der freien Oberfläche die Flüssigkeit mit gröfserer Capillar-Constante verdrängen.

Ordnet man die in jedem Verhältnifs mischbaren Flüssigkeiten so, dafs jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so mufs man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Gröfse der Capillar-Constante geordnet wären [1].

Die vorstehende Betrachtung gilt auch für den Fall, dafs die Flüssigkeit 1 durch einen festen Körper 1 ersetzt wird.

1) Schon Frankenheim (Cohäsionslehre S 142, 1835) machte darauf aufmerksam, dafs die Intensität, mit welcher sich ein Tropfen einer Flüssigkeit zu verbreiten strebt, um so gröfser werde, je kleiner die specifische Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit sey. Obwohl er später (S. 144) auch der Dampfbildung einen Einflufs auf die Ausbreitung zuschreibt, so scheint er doch eine richtige, wenn auch in manchen Punkten unklare Vorstellung von diesen Erscheinungen gehabt zu haben.

In neuester Zeit hat Lüdtge (Pogg. Ann. Bd. 137, S. 377 sub. 4 bis 6) ganz allgemein für beliebige Flüssigkeiten das Gesetz ausgesprochen, dafs die nach der Gröfse der Capillar-Constanten geordnete Flüssigkeitsreihe mit der Reihenfolge übereinstimme, in der sich die Flüssigkeiten ausbreiten, und dabei angegeben: »dafs die Ausbreitung um so deutlicher eintritt, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je gröfser der Unterschied ihrer Cohäsionen« sey. Da aber α_{12} um so kleiner zu seyn scheint, je leichter die Flüssigkeiten 1 und 2 sich mischen, so steht diese Angabe in Widerspruch mit Gleichung 4 §. 25 dieses Aufsatzes. Die Reihen stimmen eben nur für den Fall der vollkommenen Mischbarkeit mit einander überein.

Obwohl die Beweglichkeit der diesen festen Körper 1 berührenden Flüssigkeitstheilchen erheblich verkleinert ist, mufs man doch, wie ich später noch näher erörtern werde, der die Oberfläche des festen Körpers berührenden Flüssigkeit eine bestimmte Oberflächenspannung beilegen.

Aus diesem Grunde halte ich die von manchen Beobachtern benutzte Methode, dünne Schichten verschiedener Flüssigkeiten auf Glas, Porcellan oder Metallplatten mit einander in Berührung zu bringen und zu beobachten, welche Flüssigkeit die andere vertreibt, für wenig zuverlässig. Freilich wird in vielen Fällen die Spannung der *freien* Oberfläche der beiden zusammengebrachten Flüssigkeiten so bedeutend überwiegen, dafs die Flüssigkeit 2 auf der Flüssigkeit 3 sich ausbreitet und die Flüssigkeit 3 von der Oberfläche des festen Körpers 1 vertreibt, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ ist.

In diesem Falle stimmt dann, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die Reihenfolge der nach der Gröfse der Capillar-Constanten geordneten Flüssigkeiten mit der Reihenfolge überein, bei welcher die tiefer stehende Flüssigkeit eine dünne Schicht der höher stehenden Flüssigkeit von der Oberfläche einer Glasplatte vertreibt. Ob eine vollkommene Uebereinstimmung beider Reihen stattfindet, würde sich nur durch gleichzeitige Bestimmung der Capillar-Constanten der Flüssigkeiten, mit denen die Ausbreitungsversuche angestellt wurden, beurtheilen lassen.

Brugnatelli [1])	Carradori [2])
Olivenöl	Steinöl
Weingeist	Terpenthinöl
Terpenthinöl	Aether
Aether	

1) *Ann. d. chim. t.* 51, *p.* 216. 1804. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 136. 1806.

2) *Ann. d. chim. t.* 51, *p.* 216. 1804. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 142. 1806.

Ben. Prevost[1]		Lüdtge[2]
Zinkvitriol	Wäfsrige Lösungen	Eisenchlorid
Kochsalz		Salmiak
Salpeter		Wasser
Glaubersalz		Kupfervitriol
Kupfervitriol		Ammoniak
Eisenvitriol		Salzsäure
Alaun		Schwefelsäure
Wasser		Salpetersäure
Fette Oele		Glycerin
Aetherische Oele		Kalilösung
Alkohol		Schwefelkohlenstoff
Aether		Mohnöl
————		Essigsäure
Wasser		Plateau'sche Seifenlösung
Fette Oele		Terpenthinöl
Seifenwasser		Benzin
		Alkohol
		Essigäther
		Schwefeläther.

32.

Der hübsche Versuch von Lüdtge[3]) in Plateau'schen Drahtgerippen eine Lamellenfigur aus Wasser oder Oel (Flüssigkeit 1) zu bilden, und diese durch Oel oder Seifenwasser (Flüssigkeit 2) verdrängen zu lassen, so dafs jetzt die Lamellen aus der letzteren Flüssigkeit bestehen, erklärt sich durch die oben besprochenen und mit der Ausbreitung der Flüssigkeit 2 verknüpften secundären Strömungen im Innern der Flüssigkeit 1.

Die Flüssigkeit 2 verbreitet sich auf der einen Fläche der Flüssigkeit 1, sobald $\alpha_{12} > \alpha_1 - \alpha_2$, rollt dieselben auf der in Bezug auf ihre Oberflächenbeschaffenheit unveränder-

1) *Ann. d. chim. t.* 40, *p.* 1 *bis* 32. 1801. Gilb. Ann. Bd. 24, S. 180. 1806.
2) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 369. 1869.
3) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 465. 1869.

ten anderen Fläche der Flüssigkeit 1 ab, durchbricht diese andere Fläche und bildet nun eine kreisförmige Lamelle, deren Durchmesser allmählig zunimmt, wie der Durchmesser des linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber zunahm, wenn man Oel auf die Gränze von Quecksilber und Wasser bringt (§. 27). Auch bei diesem letzteren Versuch beobachtet man unter günstigen Umständen ein Durchbrechen des sehr flachen linsenförmigen Wassertropfens, oder die Entstehung einer kreisförmigen Oellamelle im Innern einer Wasserlamelle auf dem Quecksilber.

Aehnliche Erscheinungen zeigt eine Wasseroberfläche auf welche man einen Oeltropfen hat fallen lassen, so dafs dieser dabei innerhalb des Wassers in viele kleine Tropfen zertheilt worden ist. Ein Theil des Oeles breitet sich schnell, wie oben (§. 29) beschrieben wurde, zu einer dünnen Haut von modificirtem Oele mit gröfserer Capillar-Constante oder Oberflächenspannung als das ursprüngliche, nicht geänderte, Oel auf dem Wasser aus. Steigen nun die specifisch leichteren Tröpfchen von noch nicht modificirtem Oel in dem specifisch schwereren Wasser in die Höhe und durchbrechen die dünne Oelhaut, so bilden sie auch kreisrunde Lamellen auf der Wasseroberfläche, deren Durchmesser allmählig zunimmt, so lange bis die Einwirkung des Wassers auch die Capillar-Constanten dieses Oels genügend modificirt hat. Die Ursache dieser Erscheinung möchte ich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Capillar-Constante der freien Oberfläche des modificirten und nicht modificirten Oeles suchen.

33.

Man kann auch noch in anderer Weise, als es im Vorstehenden und besonders in den ersten vier Abschnitten dieser Mittheilung geschehen ist, die Abnahme der Capillar-Constante oder Oberflächenspannung nachweisen, sobald eine Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 sich ausbreitet.

Läfst man Wasser (Flüssigkeit 1) aus einem verticalen unten scharf abgeschnittenen Glasrohr vom Radius r tropfen,

so ist das Gewicht der Tropfen $= \alpha \,.\, 2r\pi$. Durch Aufbringen einer kleinen Menge Oliven- oder Terpenthinöl (Flüssigkeit 2) auf die Oberfläche der Glasröhre, welches sich dann auf der Oberfläche des abfallenden Tropfens verbreitet, wird α nicht mehr $= \alpha_1$ bleiben, sondern $= \alpha_{12} + \alpha_2$ werden $< \alpha_1$ und die Gröfse der Wassertropfen wird beträchtlich abnehmen. Da das Oel bald von den fallenden Wassertropfen mit fortgenommen wird, so nimmt die Dicke des Oelüberzuges mit der Zeit ab, wird $< 2l$ als der doppelte Radius der Wirkungssphäre und die Gröfse der Tropfen nimmt wieder zu. Bei der Schwierigkeit, die Dicke des Oelüberzuges richtig zu beurtheilen, habe ich keine messenden Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Je langsamer die Tropfen fallen, um so mehr Zeit haben sie an der Oberfläche Substanzen zu condensiren, die in Dampfform in der Atmosphäre enthalten waren, um so kleiner wird α oder die Capillar-Constante gefunden werden müssen, wie es auch die Erfahrung lehrt. Bei dem von mir früher [1]) benutzten Verfahren, mit fallenden Tropfen Capillar-Constante geschmolzener Körper zu bestimmen, hatte diese Fehlerquelle wegen der hohen Temperatur der geschmolzenen Körper einen nur geringen Einflufs. Ein Gleiches gilt für die Messungen an flachen Tropfen geschmolzener Substanzen [2]).

Befestigt man ein horizontales Capillarrohr vom Radius r senkrecht zur Axe eines gewöhnlichen Reflexions-Goniometers und bringt eine kleine Menge einer Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in dasselbe, so wird der von zwei capillaren Menisken begränzte Flüssigkeits-Faden an allen Stellen des cylindrischen Rohres im Gleichgewicht seyn. Bringt man nun eine kleine Menge einer Flüssigkeit 2 auf den einen Meniskus der Flüssigkeitssäule 1, so verringert man hierdurch den Capillardruck $\frac{2\alpha_1}{r}$ an der Kuppe desselben auf $\frac{2(\alpha_{12} + \alpha_2)}{r}$, und die Flüssigkeitssäule wird nach dem anderen Ende des Capillarrohrs fortgeschoben. Bei einer gewissen

1) Pogg. Ann. Bd 135. S. 642. 1868.

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 150. 1869.

am Goniometer gemessenen Neigung ν des Capillarrohres, die von der Länge L und dem spec. Gewicht σ_1 der Flüssigkeitssäule 1 abhängt, wird der Flüssigkeitsfaden wieder im Gleichgewicht stehen. Eine solche Flüssigkeitssäule mit ungleichartigen Oberflächen in einem cylindrischen Glasrohr verhält sich also ähnlich, wie eine Flüssigkeitssäule mit gleichartigen Oberflächen in einem konischen Glasrohr. Der Methode durch Messungen der Gröfsen ν, L und r einen Werth für $\alpha_{12} + \alpha_2$ abzuleiten, stehen dieselben Schwierigkeiten wie den in Abschnitt 3 und 4 beschriebenen Versuchen entgegen, dafs sich nämlich die Aenderungen des Randwinkels nicht genügend leicht beurtheilen lassen. Für Vorlesungsversuche ist diese Methode dagegen recht geeignet, um die Abhängigkeit des capillaren Drucks oder der Oberflächen-Spannung von der Beschaffenheit der freien Flüssigkeits-Oberfläche nachzuweisen.

Läfst man eine Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in gewöhnlicher Weise in einem Capillarrohr aufsteigen, und dann geringe Mengen einer Flüssigkeit 2, etwa Olivenöl oder Terpenthinöl, auf der freien ebenen Flüssigkeits-Oberfläche aufserhalb des Capillarrohrs sich ausbreiten, so bleibt die Steighöhe der Flüssigkeit im Capillarrohr ungeändert.

Da die Constante α_1 oder H_1 (vergl. §. 1) durch Aufbringen dieser Flüssigkeit 2 sehr wesentlich modificirt wird, so hätte ich auch eine Aenderung der Constante K_1 und damit eine Abnahme der Steighöhe erwartet. Wie schon im Anfang dieser Mittheilung a. a. O. angedeutet wurde, läfst sich hieraus noch kein strenger Schlufs auf die Gröfse des Normaldrucks K in der freien ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit ziehen, da

$$K_1 - K_2 = K_{12} = - K_{21}$$

seyn kann. Diese Relation wird aber nach den Zahlen der Tabelle X §. 10, die niemals $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ geben, sehr unwahrscheinlich, und möchte ich deshalb der Ansicht von Thomas Young beistimmen, wonach K_1 der Normaldruck in einer ebenen Flüssigkeits-Oberfläche $= 0$ zu setzen ist.

Berlin im September 1869.

Der vorstehende Aufsatz war schon fertig niedergeschrieben, als ich eine sehr interessante Abhandlung des Hrn. G. van der Mensbrugghe[1]) über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten durch die Güte des Hrn. Verfassers zugesandt erhielt. Derselbe behandelt Bewegungen an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten, welche andere Flüssigkeiten, Kampherstückchen oder kleine feste Körper zeigen, und sucht von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, wie ich es gethan, den Grund dieser Erscheinungen in der verschiedenen Gröfse der capillaren Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche, die durch Auflösung geringer Mengen fremder Substanz erheblich modificirt werden kann. Die gröfsere oder geringere Spannung der freien Flüssigkeits-Oberfläche wird durch die von dem Hrn. Verf. entdeckte Methode der Gestaltsänderung geschlossener Curven nachgewiesen, welche aus dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeiten schwimmenden Fäden gebildet sind. Aufserdem enthält die Abhandlung eine recht vollständige Literatur der früheren Arbeiten über denselben Gegenstand.

Da wir unabhängig von einander auf ganz verschiedenen Wegen auf die Untersuchung derselben Erscheinungen geführt worden sind, so glaubte ich an meiner einmal niedergeschriebenen Darstellung nichts ändern zu sollen, um so mehr als sich meiner Meinung nach ohne Kenntnifs der Gröfse der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ein vollständiges Verständnifs des Vorganges der Ausbreitung nicht erreichen läfst. Uebrigens sind die von Hrn. van der Mensbrugghe beschriebenen Versuche alle in Uebereinstimmung mit den im Vorstehenden entwickelten theoretischen Betrachtungen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich folgender Maafsen zusammenfassen:

1. *An der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten* 1 *und* 2 *findet eine ähnliche Oberflächenspannung*

1) *G. van der Mensbrugghe, sur la tension superficielle des liquides. Mém. cour. et sav. étrang. d. Brux. t.* XXXIV, *p.* 1 bis 67. 4°.

statt, wie in der freien von Luft begränzten Oberfläche einer Flüssigkeit.

2. *Die Oberflächenspannung oder Capillar-Constante* α_{12} *der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten giebt mit der Summe der umgekehrten Hauptkrümmungsradien eines Punktes der Gränzfläche multiplicirt den capillaren Druck in der Richtung der Oberflächennormalen.*

3. *Die Gröfse dieser Capillar-Constante* α_{12} *läfst sich nicht aus den Capillar-Constanten* α_1 *und* α_2 *der freien Oberfläche der beiden Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, sondern mufs durch besondere Versuche gefunden werden. Sie kann alle möglichen Werthe zwischen* 0 *und* $\alpha_1 - \alpha_2$ *haben.*

3. *Ist* $\alpha_{12} = 0$, *so sind die Flüssigkeiten* 1 *und* 2 *in jedem Verhältnifs mischbar, es bilden sich keine Tropfen oder Blasen der einen Flüssigkeit im Innern der anderen. Im Uebrigen scheint* α_{12} *um so kleiner, je mehr die Flüssigkeiten mischbar sind, und stets kleiner als* $\alpha_1 - \alpha_2$.

4. *Stofsen drei capillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Aufsenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Capillar-Constanten der drei capillaren Oberflächen sind.*

5. *Eine Flüssigkeit* 3 *breitet sich auf der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten* 1 *und* 2 *aus, sobald*

$$\alpha_{12} < \alpha_{31} - \alpha_{23}.$$

6. *Eine Flüssigkeit* 2 *breitet sich auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit* 1 *aus, sobald* $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ *ist.*

7. *Ordnet man die in jedem Verhältnifs mischbaren Flüssigkeiten, für welche also* $\alpha_{12} = 0$ *ist, so dafs jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so mufs man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der Gröfse der Capillar-Constante ihrer freien Oberfläche geordnet wären.*

8. *Bleibt ein linsenförmiger Tropfen einer Flüssigkeit* 2 *auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit* 1 *liegen, ohne sich auszubreiten, so ist sicher in den meisten, wahrschein-*

lich aber in allen Fällen die freie Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit 3 verunreinigt. Die Wirkung dieser fremden Flüssigkeitsschicht nimmt mit der Dicke derselben zu, bis zu einer bestimmten Gränze, die gleich dem doppelten Radius der Wirkungssphäre ist.

9. *Breitet sich eine Flüssigkeit 2 in einer dünnen Schicht auf einem flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft oder auf einer flachen Luftblase im Innern derselben Flüssigkeit 1 aus, so nimmt die verticale Entfernung $K - k$ des horizontalen und verticalen Theiles der capillaren Oberfläche ab. Die neue Gestalt der flachen Tropfen und Blasen läfst sich berechnen, sobald α_{12} und α_2 bekannt sind.*

10. *Breitet sich eine Flüssigkeit 3 auf der Oberfläche eines flachen Tropfens einer Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 aus, so läfst sich nur sagen, die Höhe $K - k$ des Tropfens der Flüssigkeit 2 nimmt ab. Die Gestaltsänderung läfst sich in diesem Falle nicht immer im Voraus berechnen.*

11. *Die Capillar-Constante freier Flüssigkeits-Oberflächen, an flachen Tropfen oder Blasen bestimmt, sind gröfser als wenn man sie aus Steighöhen in frisch gezogenen Capillarröhren berechnet. Der Randwinkel der Flüssigkeiten gegen reine Glasflächen ist nur in seltenen Fällen $= 0$.*

12. *Befinden sich in einer Capillarröhre 2 Flüssigkeiten übereinander, so hängt das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeits-Gewicht von der Gestalt der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und der gemeinschaftlichen Oberfläche der oberen und unteren Flüssigkeit o und u ab.*

13. *Das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht ist niemals durch die untere Flüssigkeit u allein bestimmt, wie Poisson angiebt; in manchen Fällen hingegen, wenn die Flüssigkeiten o und u in jedem Verhältnifs mischbar sind, durch die obere Flüssigkeit allein.*

14. *Die mittlere Steighöhe der Flüssigkeiten o und u läfst sich aus den an flachen Tropfen oder Blasen gemessenen Werthen α_{o} und α_{ou} berechnen, wenn der Randwinkel der freien und der der gemeinschaftlichen Oberfläche beider*

Flüssigkeiten gegen die Röhrenwand bekannt ist. Nur in wenigen Fällen ist dieser Randwinkel 0° oder 180°.

15. *Die Beobachtungen an Steighöhen in Capillarröhren und an flachen oder aus vertikalen Röhren fallenden Tropfen einer Flüssigkeit in Luft ergeben leicht einen zu kleinen Werth der Capillar-Constante, da sich fremde in Dampfform durch die Atmosphäre verbreitete Substanzen auf der krummen capillaren Oberfläche condensiren und die so entstandene auf der capillaren Oberfläche ausgebreitete dünne Flüssigkeitsschicht die Spannung der freien Oberfläche vermindert. Diese Fehlerquelle ist bei gewöhnlicher Temperatur gröfser als bei hohen Temperaturen, bei Flüssigkeiten mit grofser Capillar-Constante bedeutender, als bei solchen mit kleiner Capillar-Constante, und erklärt die von früheren Beobachtern zu klein gefundenen Werthe der Capillar-Constanten bei einigen Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser.*

16. *Diese Condensation von Dämpfen an der Oberfläche von Flüssigkeiten erklärt die verschiedene Gestalt linsenförmiger Wassertropfen auf Quecksilber und die sogenannten Hauchbilder.*

II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände [1]; von E. Warburg.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die Tonschwingungen fester Körper, wenn sie nicht durch eine äufsere Kraft unterhalten werden, allmählich erlöschen. Diefs rührt offenbar theilweise davon her, dafs der feste Körper fortwährend eine Quantität von seiner Bewegung an die Befestigungspunkte und an die Luft als Schall abgiebt. Es sind aber auch im Innern der festen Körper gewisse Kräfte vorhanden,

1) Die Versuche wurden im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Magnus angestellt.

welche auf eine Dämpfung von Bewegungen im Innern dieser Körper hinwirken. Das Vorhandenseyn solcher innerer Kräfte folgt u. A., wie W. Weber gezeigt hat, aus der verschiedenen Schnelligkeit, mit welcher die Töne verschiedener Körper verklingen; ferner aus der Erwärmung der festen Körper durch das Tönen, welche von dem Verfasser nachgewiesen ist.

Die Kräfte, welche, im Innern der festen Körper thätig, auf das Erlöschen der Bewegungen im Innern derselben hinwirken, sollen im Folgenden als *innerer Widerstand* der festen Körper bezeichnet werden.

In Bezug auf den inneren Widerstand der festen Körper bemerkt Helmholtz [1]):

»Die vollkommnere Elasticität scheint besonders das Fortbestehen der höheren Töne zu begünstigen, da schnellere Schwingungen im Allgemeinen durch unvollkommne Elasticität und Reibung schneller gedämpft werden, als langsamere.«

Ein sicherer experimenteller Nachweis dafür, dafs höhere Töne durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als tiefere, ist dem Verfasser nicht bekannt, eben so wenig irgend eine Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens.

Der erste Theil dieser Arbeit enthält experimentelle Belege für die erwähnte Erscheinung, der zweite Theil eine Untersuchung der Ursachen, welche dieselbe herbeiführen.

1. Theil.

Um die Wirkung der dämpfenden Kräfte fester Körper auf Töne verschiedener Höhe kennen zu lernen, hat der Verfasser den Schall einer Schallquelle, welche Töne sehr verschiedener Höhe gleichzeitig ausgab, nämlich einer Spieluhr, durch Stäbe aus verschiedenem Material dem Ohre zugeleitet. Es mufste dabei vor Allem dafür gesorgt werden, dafs der Schall der Uhr nur durch den leitenden Stab zum Ohre gelangte. Dazu diente folgendes Isolationsverfahren.

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 122.

Ein kreisförmig cylindrischer, 250mm hoher, oben offener, bis zum Rande mit Wasser gefüllter Beutel aus dünner Kautschuckplatte wird in einem dickwandigen, cylindrischen Glasgefäfse hängend gehalten, indem der obere Rand des Beutels über den aufgeworfenen Rand des Glascylinders gezogen ist.

Wenn in diesen Beutel die durch ein Kautschuckfutteral geschützte, an Fäden hängende Spieluhr bis nahe an den Boden eingesenkt ward, so hörte ein danebenstehender Beobachter den Schall der Uhr gar nicht; erst durch einen dicht über der Wasseroberfläche gehaltenen Trichter hörte man ein wenig von den höchsten Tönen, diese aber so schwach, dafs die Tonhöhe nicht mehr deutlich zu unterscheiden war.

Der Schall der Spieluhr wird an das Wasser kräftig übertragen, was u. A. daraus hervorgeht, dafs dieselbe, in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäfs versenkt, durch Vermittlung von Wasser und Glas den umgebenden Medien starke Bewegung mittheilt. Auch die Seitenwände des Beutels werden ziemlich kräftig erregt; denn hängt man den Beutel frei in der Luft auf, so wird ziemlich viel Schall an dieselbe abgegeben. Wie in diesem Falle die freie Luft, so wird, wenn der Kautschuckbeutel sich in dem Glascylinder befindet, das Luftvolum zwischen Glas und Beutel durch die Seitenwände des letzteren stark erschüttert; da aber dieses Luftvolum mit der äufseren Luft nicht communicirt und ferner die dicken Glaswände nicht merklich zu erschüttern vermag, so geht von der Bewegung desselben nichts an den umgebenden Raum über.

Führt man bei frei hängendem Beutel, indem die Spieluhr in der Tiefe schwebt, das Ohr an den Seitenwänden hinauf, so bemerkt man eine starke Abnahme des Schalles von unten nach oben. Dieser Versuch zeigt den Grund davon, dafs durch die freie Wasseroberfläche so wenig Schall an die Luft gelangt. Denkt man sich ein oben offenes Gefäfs mit absolut starren Wänden mit Wasser gefüllt, und an irgend einer Stelle des Wassers einen Stofs auf

dasselbe ausgeübt, etwa durch einen tönenden Körper, so wird dieser Stofs zwar nach allen Richtungen hin fortgepflanzt werden, aber wegen der Reflexion durch die starren Wände sich vorzugsweise an der freien Oberfläche äufsern. Sind aber die Wände nachgiebig, so werden dieselben seitlich ausweichen, und nach Maafsgabe dieser Nachgiebigkeit eine Quantität Bewegung an die Luft abgegeben werden. Ist danach das Gefäfs tief genug, und wird der Stofs an einer tiefen Stelle geführt, so wird nur wenig Bewegung an die freie Wasseroberfläche gelangen. Selbst die starken Töne einer Wassersirene können durch das beschriebene Isolationsverfahren ziemlich vollständig von der Luft abgehalten werden. Man hängt die Sirene an Fäden in den Kautschuckbeutel; das Zuleitungsrohr für das Wasser ist von Kautschuck. Erst wenn die Sirene sehr rasch umläuft, treten die hohen Töne schwach in die Luft aus; von dem Vorhandenseyn der tieferen im Wasser überzeugt man sich, indem man ein in den Gehörgang eingesetztes, unten durch eine Membran verschlossenes Glasrohr in das Wasser führt.

An der in dem mit Wasser gefüllten Beutel befindlichen Spieluhr wird das eine Ende der zu untersuchenden Leiter passend befestigt, deren anderes Ende direct oder durch Vermittlung eines Resonanzbodens mit dem Ohre verbunden ist.

In dieser Weise wurde der Schall der Uhr durch einen 460^{mm} langen, 6^{mm} dicken Kautschuckstab dem Ohre zugeleitet: es wurde ausschliefslich die tiefe Begleitung des kleinen Musikstückes gehört, welches die Uhr spielte. Untersucht man verschiedene Stellen des Streifens, so findet man, dafs nur in der Nähe der Schallquelle etwas von den höchsten Tönen wahrzunehmen ist.

Um zu untersuchen, ob der Luftwiderstand Einflufs auf diese Erscheinungen habe, wird die Spieluhr in einem luftleeren Gefäfs an einem Kautschuckstreifen aufgehängt. Es gelangten durch den Aufhängepunkt und das Gefäfs nur tiefe Töne an die Unterlage; ersetzte man den Kautschuckstreifen durch ein Bleirohr, so wurden nun hohe wie tiefe

Töne von einem Beobachter wahrgenommen, der das Ohr auf die Unterlage legte.

Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Ursache der Schwächung der Töne bei der Leitung durch das Kautschuck nicht vom Luftwiderstande herrührt, sondern in der Natur des Kautschucks selbst begründet ist.

Stäbe aus Holz, Stahl, Glas, Blei, Wachs, von den Dimensionen des Kautschuckstreifens, pflanzten hohe wie tiefe Töne merklich gleichmäfsig fort. Selbst bei der Leitung des Schalles durch einen 30^m langen, schwach gespannten Kupferdraht von $0^{mm},2$ Durchmesser war ein Unterschied in der Fortpflanzung höherer und tieferer Töne nicht zu erkennen. Als aber ein 11^m langer Bleidraht von $1\frac{1}{2}^{mm}$ Durchmesser zwischen der Schallquelle und dem Ohre eingeschaltet ward, war von den höheren Tönen nichts mehr wahrzunehmen, während die tiefe Begleitung vollkommen scharf hervortrat.

Dasselbe Verhalten, wie die Kautschuck- und die längere Bleileitung zeigte ein $4^m,5$ langes, schwach gespanntes Hanfseil; spannte man dasselbe ein wenig stärker, so traten sofort die höheren Töne zu den tieferen hinzu; der Kautschuckstreifen hingegen mufste sehr stark gespannt, nämlich auf etwa die dreifache Länge ausgezogen werden, damit die höchsten Töne sich auf etwas weitere Strecken in demselben fortpflanzten.

Mit diesen Versuchen hängt die ungleiche Schwächung zusammen, welche Töne verschiedener Höhe bei der Leitung durch Luft erleiden, die in Kautschuckröhren eingeschlossen ist.

Dem aus der Wasseroberfläche hervorragenden Ende eines mit der Spieluhr verbundenen Holzstabes ward, ohne dasselbe zu berühren, das eine Ende einer offenen Glasröhre genähert. Wurde das andere Ende in den Gehörgang eingesetzt, so hörte man das ganze Stück der Spieluhr, nur dafs, besonders bei kurzen Röhren, einzelne Töne durch Resonanz besonders hervorgehoben wurden. Ersetzte man hingegen das Glasrohr durch ein Kautschuckrohr, so wurden bei hinreichender Länge der Leitung nur die tieferen Töne

wahrgenommen. Bei gleicher Wanddicke der Kautschuckröhren hörte man durch ein engeres Rohr die höheren Töne stärker, als durch ein weiteres. Um diefs zu zeigen, genügt es, zwei Röhren von verschiedenem innern Durchmesser gleichzeitig in beide Ohren einzusetzen und die freien Enden der Schallquelle zu nähern. Drückt man jetzt den einen oder den andern Schlauch zu, so kann man den Unterschied in der Stärke und Zusammensetzung des von beiden Leitungen fortgepflanzten Schalles beurtheilen.

Durch die Kautschuckwände hindurch findet eine beträchtliche Abgabe von Schall an die Luft Statt. Diese Abgabe, welche in freier Luft nicht deutlich wahrgenommen ward, trat hervor, als man die Kautschuckröhren in ein weiteres Glasrohr einlegte; die freien Enden des cylindrischen, ringförmigen Raumes zwischen Kautschuck- und Glasrohr wurden durch Verkittung gegen den Eintritt des Schalls von aufsen geschützt. Setzte man mittels eines seitlich in dem Glasrohr angebrachten Tubus den genannten ringförmigen Luftraum mit dem Ohre in Verbindung, so ward der Schall kräftig wahrgenommen; diefs fand nicht Statt, wenn auch das innere Rohr ein Glasrohr war. Liegt das Kautschuckrohr in dem Glasrohr, so wird durch das erstere mehr Schall wahrgenommen, als wenn dasselbe sich in freier Luft befindet: offenbar weil das Glasrohr die Zerstreuung der von den Kautschuckwänden abgegebenen Bewegung hindert.

Hiernach hat man sich den Vorgang bei der Leitung durch die Luft in Kautschuckröhren so vorzustellen, dafs die nachgiebigen, schlecht reflectirenden Wände des Rohres durch die Schwingungen der Luft in Transversalschwingungen versetzt werden. Diese Transversalschwingungen des festen Kautschucks werden beim Fortschreiten geschwächt, und zwar die höheren Tonschwingungen nach den zuerst beschriebenen Versuchen viel rascher, als die tieferen. Es werden sonach dem System die höheren Töne bei der Leitung schneller verloren gehen, und die tieferen demselben länger erhalten bleiben. Dabei bleibt dahingestellt, ob vielleicht auch ein Unterschied in der Stärke der Reflexion durch die Kaut-

schuckwände für Tonschwingungen verschiedener Höhe Statt finde.

In ähnlicher Weise erklärt Helmholtz [1]) den weicheren Klang der Holzpfeifen im Verhältnifs zu den Metallpfeifen, »indem die Wände der ersteren nicht so gut der Erschütterung durch die Schallwellen widerstehen, wobei die höheren Tonschwingungen leichter durch Reibung vernichtet zu werden scheinen.«

Es sind damit die Erscheinungen bei der Leitung des Schalles durch die Luft in Kautschuckröhren auf die Erscheinungen der Leitung des Schalles durch das feste Kautschuck zurückgeführt, und es handelt sich nunmehr um die Erklärung der ungleichen Schwächung von Tönen verschiedener Höhe bei der Leitung durch feste Körper.

2. Theil.

Wenn Schwingungen einzig und allein durch *elastische Kräfte* unterhalten werden, so ist mit einer Verkleinerung der Schwingungsdauer in einem und demselben Körper stets eine Verkleinerung der Wellenlänge (schwingenden Abtheilung) und damit eine Vergröfserung der mittleren molekularen Verschiebung bei gleicher Amplitüde in den Schwingungsmaximis, untrennbar verbunden. Es war die Frage, ob in der Kleinheit der Schwingungsdauer, oder in der Kleinheit der Wellenlänge, oder in beiden Umständen die Ursache der stärkeren Dämpfung der höheren Töne gelegen war. Um diese beiden Momente zu sondern, hat der Verfasser *magnetische* Kräfte mit den elastischen *combinirt* und ist überdiefs zu passend verlangsamten Torsionsschwingungen übergegangen, welche scharfen Messungen zugänglich sind. Denkt man sich an einem Faden einen Magneten aufgehängt, so kann man einzig durch Veränderung der Richtkraft des Magneten mittels eines passend gelegten anderen Magneten die Oscillationsdauer der Torsionsschwingungen ändern, deren diefs System fähig ist. Anderseits kann man den Faden verkürzen und die dadurch entstandene Aenderung der

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 153.

Schwingungsdauer des Systems durch passende Verschiebung des äufseren Magneten compensiren.

Diese Idee ward mit einer Art Drehwage ausgeführt. Um die Länge der Fäden ändern zu können, wurden dieselben am oberen Ende an einer Stange befestigt, die in der Röhre vertikal verschiebbar war; das untere Ende trug einen Wagebalken, welcher zur Aufnahme des Magneten die Form einer Rinne hatte und aufserdem mit einem versilberten vertikalen Glasspiegel versehen war. Der Wagebalken war aus Holz, 16^{mm} breit, $9^{mm},5$ hoch und 64^{mm} lang; er wog $18^{gr},2$. Der Magnet war 77^{mm} lang und wog 3^{gr}. Das Trägheitsmoment des Ganzen ist nicht ermittelt worden. Dieses gegen Erschütterungen möglichst geschützte System konnte durch äufsere magnetische Einflüsse zu Torsionsschwingungen angeregt werden. Ein in das Gefäfs der Wage eingesetztes, planparalleles Glas erlaubte die Beobachtung der Ausschläge durch Skale und Fernrohr. Die Entfernung des Spiegels von der Skale betrug 1940^{mm}.

Es wurde bei den Versuchen stets dafür gesorgt, dafs in der Gleichgewichtslage des Systems der Faden ohne Torsion war. Wenn dieses bewirkt und der Wagebalken zur Ruhe gekommen war, ward derselbe durch einen angenäherten Magneten abgelenkt und die Ausschläge notirt. Die durch den äufseren Magneten regulirte Schwingungsdauer ward mit Hülfe einer Secundenuhr ermittelt. Die Gröfse der Amplitüden und die Entfernung des äufseren Magneten hielten sich stets in solchen Gränzen, dafs der Isochronismus gröfserer und kleinerer Schwingungen nicht gestört ward. — Es wurden Kautschuckfäden und dünne Seiden-, Glas- und Metallfäden untersucht.

Auf diese Weise hat sich zunächst ergeben, dafs innerhalb der Elongationen von 6^0 und 2^0 aus der Gleichgewichtslage, auf welche Gränzen die Beobachtungen beschränkt wurden, die Reihe der Ausschläge sich sehr genau durch eine geometrische Reihe darstellen läfst, ein Gesetz der Abnahme, welches schon Gaufs und Weber für dünne Metall- und Seidenfäden gefunden haben.

Zum Beleg dafür diene folgender Versuch.

Kautschuckfaden 325mm lang. Schwingungsdauer $\tau = 8'',35$.
$6\lambda = 0,081\,4021$.

Beobachtet		Berechnet	Diff. in Skth.	Diff. in Bogensek.
Skalenth.	Corrig. Skalth.			
460	451,7		mm	''
379	374,3	374,5	+0,2	+10,4
313	310,3	310,5	+0,2	10,4
258	256,4	257,4	+1	52
214	213,2	213,4	+0,2	10,4
177	176,5	176,9	+0,4	20,8
146	115,8	146,7	+0,9	46,8

Die beobachteten Zahlen sind nach dem Tangentengesetz corrigirt (Rubrik corrigirte Skalenth.). Das $n$fache logarithmische Decrement $n\lambda$ ward aus einer Anzahl m beobachteter Ausschläge berechnet, welche um die Zeit $n\tau$ (wo τ die Dauer einer ganzen Schwingung bedeutet) von einander abstanden und zwar nach einer von O. E. Meyer zu ähnlichem Zweck benutzten Formel

$$n\lambda = \frac{2}{m\,.\,m+1}\,.\,\Sigma_{p=1}^{p=m} \log \frac{a_0}{a_p}$$

wo $a_0, a_1 \ldots a_m$ die beobachteten Ausschläge bedeuten. Mit dem so erhaltenen Werth von $n\lambda$ ward eine Anzahl anderer, gleichfalls um die Zeit $n\tau$ von einander abstehender Ausschläge berechnet. Man sieht, dafs die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe sich durchweg innerhalb der Gränzen des möglichen Beobachtungsfehlers halten, welcher, 1 Skalentheil entsprechend, bei den kleinsten Elongationen $\frac{1}{138}$, bei den gröfsten $\frac{1}{416}$ der ganzen Elongation betrug.

Danach wird die Bewegung des Systems dargestellt durch die Formel:

$$x = A\,.\,e^{-\varepsilon t}\,.\,\cos nt,$$

wo

x die Elongation aus der Gleichgewichtslage in Winkelgraden,

A die Elongation zur Zeit $t = 0$,

n die Schwingungszahl in der Zeit 2π,

ε eine Gröfse bedeutet, welche für jeden Versuch eine Constante ist.

In dieser Formel ist die Gröfse ε umgekehrt proportional der Zeit, innerhalb welcher die Amplitude von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird, also *Maafs der Dämpfung*. Es setzt ferner jenes Gesetz, wie bekannt, eine dämpfende Kraft voraus, proportional und entgegengesetzt der Geschwindigkeit; *Maafs der dämpfenden Kraft* bezogen auf die Einheit der Geschwindigkeit ist das Product $\varepsilon . M$, wo M das Trägheitsmoment bedeutet. Da nun bei den Versuchen nur die Länge der Fäden geändert ward, der Wagebalken aber nebst Zubehör immer derselbe blieb, so blieb auch das Trägheitsmoment bei allen Versuchen merklich constant. Es kann danach die Gröfse ε sowohl als Maafs der Dämpfung, wie als Maafs der dämpfenden Kraft betrachtet werden.

Man könnte die relative Gröfse der dämpfenden Kraft, auf deren Ermittlung die Versuche hinzielen, herleiten, indem man unmittelbar die Zeit beobachtet, innerhalb deren die Amplitüde von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird. Sicherer findet man jene Gröfse aus dem logarithmischen Decrement, nämlich durch Division desselben durch die Schwingungsdauer. In dieser Weise hat der Verfasser die Bestimmung der Gröfse ε ausgeführt.

Es war das erste Ziel des Verfassers, die Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer [1]) aufzufinden, und wurden zu diesem Zweck zuerst Beobachtungen im *lufterfüllten* Raume angestellt.

Die folgenden Tabellen enthalten einen Theil der ermittelten Zahlen. L bedeutet die Länge der Fäden.

1) Aus Versuchen von W. Thomson (*Phil. Mag.* 1865, *IV. series*) über die Viscösität von Metalldräthen lassen sich keine Schlüsse ziehen zur Beantwortung der hier behandelten Frage.

Kautschuckfäden $L=328^{mm}$		$L=164^{mm}$		$L=82^{mm}$	
τ	ε	τ	ε	τ	ε
13,63"	0,001 76	12,26"	0,002 86		
8,72	0,001 49	8,3	0,002 38	7,6"	0,003 26
5,13	0,001 27	5,17	0,001 88	5,23	0,002 88
2,87	0,001 28	2,7	0,001 57	2,65	0,002 11

Glasfaden $L=330^{mm}$		Seidenfaden $L=330^{mm}$		Kupferfaden[1]) $L=320^{mm}$	
τ	ε	τ	ε	τ	ε
7,90"	0,000 78	7,65"	0,000 69	7,17"	0,000 83
4,6	0,000 86	4,97	0,000 79	4	0,000 90

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen (welche im Allgemeinen in der fünften Decimalstelle um vier Einheiten unsicher sind) zeigt sich: Für Kautschuckfäden nimmt im Allgemeinen die Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer bedeutend zu.

Nur für den längsten untersuchten Kautschuckfaden (von 328^{mm}) tritt für kleine Werthe der Schwingungsdauer keine Zunahme mehr ein, sondern sogar eine kleine Abnahme.

Wie dieser längste Kautschuckfaden sich für kleine Werthe der Schwingungsdauer verhält, so verhalten sich alle übrigen untersuchten Fäden (feine Seiden-, Glas-, Metallfäden) für alle untersuchten Werthe der Schwingungsdauer, nämlich bei allen zeigt sich eine Abnahme der Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer.

Diese Complication der Erscheinungen konnte davon herrühren, dafs die beobachtete Gröfse ε eine zusammengesetzte war. Die dämpfenden Kräfte, welchen das schwingende System unterliegt, sind nämlich theilweise aufserhalb desselben, im Luftwiderstand, theilweise innerhalb desselben, im Faden gelegen. Es ist also die Gröfse ε die Summe

1) Die Durchmesser der angewandten Metallfäden betrugen kaum $\frac{1}{10}^{mm}$ die der Kautschuckfäden etwas über 1^{mm}.

zweier Gröfsen, deren eine dem Luftwiderstand, deren andere, welche wir suchen, dem Faden zufällt. Es schienen nun die erhaltenen Resultate darauf hinzudeuten, dafs die beiden Theile, aus denen die Dämpfung zusammengesetzt war, sich im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer änderten. Diese Vermuthung bestätigte sich, als der Verfasser die Versuche im luftleeren Raume anstellte.

Es wurde dazu der Drehwage folgende Gestalt gegeben (s. Fig. 5 Taf. I).

Die Röhre trug oben eine ringförmige Messingplatte; die obere Deckplatte war ebenfalls aus Messing, und beide Platten waren auf einander abgeschliffen. Die Deckplatte war durchbohrt und trug eine Stopfbüchse, in welcher eine 9^{mm} dicke Stange aus Messing vertical verschiebbar war. An dem untern Ende dieser Stange befand sich die Vorrichtung zur Befestigung des oberen Fadenendes. Das Gefäfs der Wage war ein cylindrisches Glasgefäfs (220^{mm} hoch; lichter Durchmesser 130^{mm}) mit abgeschliffenem Rand; der Deckel desselben eine auf diesem Rand abgeschliffene Messingplatte [1]). Von derselben führte ein T-förmiges Rohr einerseits zur Luftpumpe, anderseits zu einem Manometer; durch einen Metallhahn konnte der Apparat mit dem Manometer von der Luftpumpe abgeschlossen werden. Zur Beobachtung der Schwingungen war in das Glasgefäfs nahe dem unteren Boden eine planparallele Glasplatte eingesetzt. Der Luftdruck konnte in diesem Apparat auf $\frac{1}{2}''$ erniedrigt werden und änderte sich nicht merklich während eines Versuchs.

Mit diesem Apparat hat sich ergeben, dafs im luftverdünnten Raum für alle Fäden die Dämpfung mit der Schwingungsdauer zunimmt. So ward beispielsweise erhalten [2]):

1) Der Magnet befand sich in den Versuchen 150^{mm} unter der Messingplatte. Dieselbe hatte unter diesen Umständen keinen Einflufs auf das logarithmische Decrement der Schwingungen; denn dieses änderte sich nicht, wenn man unter den Boden des Gefäfses Kupferplatten schob, die nur 70^{mm} von dem Magneten entfernt waren. (Das Gefäfs ist in der Figur durch ein Versehen viel zu flach gezeichnet, so dafs der Magnet der Messingplatte zu nahe gerückt ist.)

2) Bei diesen Versuchen ward ein etwas schwererer Magnetstab angewandt, als bei den übrigen.

Luftdruck = $\frac{1}{2}''$

Kautschuckfaden L=320^{mm}		Glasfaden		Metallfaden	
τ	ε	τ	ε	τ	ε
9",8	0,001 32	7",58	0,00051	8",18	0,000 38
4 ,65	0,000 81	4 ,36	0,000 38	4 ,98	0,000 32.

Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Dämpfung durch den inneren Widerstand mit der Schwingungsdauer zunimmt. d. h. dafs durch denselben *bei gleicher Fadenlänge die langsameren Schwingungen stärker gedämpft werden, als die rascheren* [1]). In Bezug auf dieses Ergebnifs erinnert der Verfasser an die Ansicht, welche W. Weber [2]) über diejenige Ursache der Abnahme der Schwingungsamplitüden fester Körper aufgestellt hat, die in der Natur der festen Körper selbst begründet ist. W. Weber zeigt, dafs das von ihm entdeckte Phänomen der elastischen Nachwirkung eine Verminderung der Schwingungsamplitüden herbeiführen müsse. Es ist nun a priori wahrscheinlich, dafs die Nachwirkung einen um so stärkeren Effect äufsern müsse, je langsamer die Schwingungen geschehen; was mit des Verfassers Versuchen, nach welchen langsamere Torsionsschwingungen eines Fadens durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als raschere, im Einklang ist.

Nimmt man an, dafs bei den Dimensionen des angewandten Apparates der Luftwiderstand durch die Evacuirung ziemlich vollständig eliminirt wird, so kann man aus zwei correspondirenden Beobachtungen im lufterfüllten und luftverdünnten Raum die Dämpfung durch den Luftwiderstand angenähert herleiten. In der folgenden Tabelle bedeutet $\alpha+\gamma$ die im lufterfüllten Raum, γ die im luftleeren Raum beobachtete Dämpfung. Die mit α bezeichnete Columne enthält die Differenzen entsprechender Zahlen der beiden vorhergehenden Columnen.

1) Die angewandte Methode, den Luftwiderstand zu eliminiren, ist zwar nach O. E. Meyer (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 576 ff.) nicht strenge, genügt aber, um den Sinn der Aenderung der gesuchten Gröfse mit der Schwingungsdauer nachzuweisen.

2) Pogg. Ann. Bd. 34.

Metallfaden.

τ	α + γ	γ	α
8″,7	0,00092	0,00061	0,00031
5 ,9	0,00096	0,00054	0,00043
4 ,9	0,00098	0,00052	0,00046
3 ,7	0,00103	0,00050	0,00054.

Es nimmt danach die Dämpfung durch den Luftwiderstand mit wachsender Schwingungsdauer ab. Diefs ist in Uebereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen von Stokes[1]), nach welchen in der That durch die innere Luftreibung schnellere Schwingungen fester Körper in der Luft stärker gedämpft werden, als langsamere; und bei so langsamen Schwingungen, wie sie in den beschriebenen Versuchen angewandt wurden, ist die innere Luftreibung die einzige Ursache des Luftwiderstandes.

Es ändern sich folglich die Dämpfung durch den Luftwiderstand und die Dämpfung durch den inneren Widerstand im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer und es erklären sich sonach die im lufterfüllten Raum erhaltenen Resultate dadurch, dafs bei den dünnen Metall-, Glas- und Seidenfäden die Aenderung der Dämpfung durch den Luftwiderstand die Aenderung der Dämpfung durch den inneren Widerstand überwog, während bei den stärker dämpfenden, dickeren Kautschuckfäden der umgekehrte Fall eintrat.

Es ist im Vorigen nur von der Abhängigkeit der von dem inneren Widerstand herrührenden Dämpfung von der Schwingungsdauer (bei constanter Fadenlänge) die Rede gewesen. Was die Abhängigkeit dieser Dämpfung von der Fadenlänge (bei constanter Schwingungsdauer) betrifft, so hat sich ergeben, dafs die Dämpfung mit abnehmender Länge der Fäden zunimmt; d. h. dafs bei gleicher Schwingungsdauer kürzere Fäden eine stärkere Dämpfung hervorbringen, als längere. So ward beispielsweise erhalten für Kautschuckfäden:

1) *Transact. of the Cambridge Philos. Society t IX, part. II.*

Luftverdünnter Raum

$\tau = 5'',9$		$\tau = 4''$	
L	ε	L	ε
mm		mm	
310	0,000 86	310	0,000 71
160	0,00 199	160	0,00 154
85	0,00 295	85	0,00 214

Wenn man die Schwingungsversuche auf die Schallleitungsversuche anwenden will, so mufs man die Annahme machen: dafs die von dem innern Widerstand herrührende Dämpfung bei den tönenden Schwingungen fester Körper in demselben Sinne von der Schwingungsdauer und der Gröfse der schwingenden Abtheilungen abhängt, wie es sich für die langsamen Torsionsschwingungen herausgestellt hat.

Geht man von dieser Annahme aus, so kann die Ursache davon, dafs die höheren Töne bei der Fortleitung durch feste Conductoren stärker gedämpft werden, als die tieferen, nicht darin liegen, dafs bei den höheren Tönen die Schwingungen rascher geschehen; denn es werden nach den Schwingungsversuchen gerade die langsameren Schwingungen bei gleicher Wellenlänge durch den inneren Widerstand stärker gedämpft, als die rascheren. Die Ursache davon kann vielmehr nur darin liegen, dafs bei den höheren Tönen kleinere schwingende Abtheilungen (Wellenlängen) gebildet werden; nach den Schwingungsversuchen nämlich wird in kürzeren Wellen (bei gleicher Schwingungsdauer) eine gröfsere dämpfende Kraft entwickelt, als in längeren [1]).

Wie bei einem und demselben Körper höhere Töne kleineren Wellenlängen entsprechen, so entspricht bei zwei verschiedenen Körpern die kleinere Schallgeschwindigkeit bei gleicher Tonhöhe kleineren Wellenlängen. Es mufs danach von zwei verschiedenen Körpern bei gleichem specifischen inneren Widerstand und unter sonst gleichen Um-

1) Es kommt dazu, dafs die zu bewegende Masse einer kleinern schwingenden Abtheilung kleiner ist, als die einer gröfsern, so dafs aus doppeltem Grunde das Verhältnifs der *dämpfenden Kraft zu der bewegten Masse*, von welcher die *Dämpfung* abhängt, für die kürzeren Wellen einen gröfseren Werth hat, als für die längeren.

ständen die Dämpfung gleich hoher Töne gröfser seyn für den Körper mit der kleineren Schallgeschwindigkeit.

Bei den Schwingungsversuchen haben alle angewandten Fäden qualitativ gleiches Verhalten in Bezug auf die Dämpfung gezeigt; bei den Schallleitungsversuchen hat sich ein Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen angewandten Leitungen in so weit ergeben, als nur bei einer beschränkten Anzahl (Kautschuckstab, schwach gespanntes Hanfseil, dünner Bleidraht) ein Unterschied in der Dämpfung für die höheren und tieferen Töne hervortrat. Dieses Verhalten könnte davon herrühren, dafs der specifische innere Widerstand für die Körper, aus denen die andern Leitungen gebildet waren, einen zu kleinen Werth hatte. Es ist aber wahrscheinlich nur darin begründet, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen bei den anderen Leitungen eine zu grofse war. Es mufs nämlich mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in den Schallleitungsversuchen der Unterschied in der Intensität des Schalles an den beiden Enden des Leiters aus doppeltem Grunde abnehmen: erstens nach dem oben Gesagten deshalb, weil mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Wellenlängen wachsen, zweitens deshalb, weil mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei gleicher Länge der Schall leitenden Strecke die Wirkungszeit der dämpfenden Einflüsse abnimmt.

III. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren; von Dr. Adolf Seebeck.*

Kundt hat bei seinen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit der Gase gefunden, dafs dieselbe in Röhren eine wesentliche Veränderung erleidet und seine Versuche bereits in dem Bericht der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 19. December 1867 mitgetheilt.

Schon ein Jahr früher hatte ich — allerdings zu einem anderen Zweck — auf Veranlassung des Hrn. Prof. Quincke Versuche angestellt, welche qualitativ dasselbe Resultat ga-

ben, dafs nämlich die Schallgeschwindigkeit in Röhren geringer ist, als im freien Raume, und dafs sie mit dem Querschnitt der Röhren abnimmt.

Leider fehlte es mir damals zur weiteren Ausführung dieser Arbeit an Zeit, und auch, als der erwähnte Aufsatz von Kundt erschien, dessen Angaben mit dem, was ich gefunden hatte, so gut übereinstimmten, war es mir nicht möglich, meine Versuche wieder aufzunehmen, sondern erst im vorigen Winter und Frühjahr konnte ich dieser Arbeit einige Mufsestunden widmen.

Die Vermuthung, welche Kundt a. a. O. und auch später in der ausführlichen Beschreibung seiner Versuche [1]) ausspricht, dafs nämlich die Abnahme der Schallgeschwindigkeit durch Wärmeabgabe an die Röhrenwände bedingt sey, hat inzwischen Kirchhoff [2]) einer theoretischen Untersuchung unterworfen, bei welcher er für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles die Formel findet:

$$a\left(1-\frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi\,.\,n}}\right),$$

wo

a die Schallgeschwindigkeit im freien Raume,
r den Radius des Röhrenquerschnitts,
n die Schwingungszahl des betreffenden Tones und
γ eine von der Wärmeleitung und Reibung abhängige Constante bedeutet.

Diese Formel stimmt mit der überein, welche früher von Helmholtz [3]) unter Berücksichtigung der Reibung abgeleitet worden ist, nur dafs dort statt der Constanten γ eine andere k steht, welche die Reibungsconstante der Luft bedeutet.

Inzwischen ist ferner die umfangreiche Arbeit von Regnault über die Schallgeschwindigkeit in Röhren [4]) erschienen. Er hat ebenfalls gefunden, dafs dieselbe in engeren

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und 527.
2) Ebd. Bd. 134, S. 177.
3) Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, S. 16 (27. Febr. 1863).
4) *Mém. de l'académie des sciences de l'institut impérial de France T. XXXVII, première partie.*

Röhren geringer ist, als in weiten. Seine Versuche beschäftigen sich indessen theils mit starken durch Pulverexplosionen erzeugten Erschütterungen, theils mit musikalischen Klängen, die als eine Summe einfacher Töne anzusehen sind. So wichtig daher die Resultate der Regnault'schen Untersuchungen sind, so behandeln sie doch meist theoretisch ziemlich complicirte Phänomene und können daher nicht zur Prüfung der Kirchhoff'schen resp. Helmholtz'schen Formel benutzt werden, — Formeln, welche erstens einfache Töne voraussetzen, und weiter, daſs der Querschnitt der betreffenden Röhre gleichmäſsig bewegt wird. — In wie weit meine Versuche diesen Voraussetzungen entsprechen, wird aus der Beschreibung derselben zu ersehen seyn.

Den gröſsten Theil derselben hatte ich bereits vollendet, als in diesen Annalen (Bd. 136, S. 296) ein Aufsatz von Hrn. Schneebeli erschien, welcher, durch Hrn. Kundt veranlaſst, dieselbe Frage mit der im Wesentlichen gleichen Methode untersucht hat.

Da indessen die Versuche des Hrn. Schneebeli, wenn auch vielleicht in einiger Beziehung mannigfaltiger, doch für die einzelnen Fälle nicht so genau und zahlreich zu seyn scheinen, auch jenen einfachen theoretischen Voraussetzungen nicht so vollkommen entsprechen, wie die meinigen, da mir ferner die Schlüsse, welche Hr. Schneebeli daraus zieht, nicht immer ganz scharf zu seyn scheinen, und da meine Resultate zum Theil andere sind; so halte ich die Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht für unangemessen.

Bevor ich indessen zu der Beschreibung derselben übergehe, fühle ich mich gedrungen, Hrn. Prof. Quincke den wärmsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung, welche er mir bei dieser meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Die Messungen wurden mit einem Quincke'schen Interferenzrohr angestellt, wie solche in diesen Ann. Bd. 128, S. 190, Tab. VI Fig. 6 beschrieben sind; nur war die Gestalt meiner Röhren etwas anders und so, wie es in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist.

Wird hier bei A ein Ton erregt, so wird derselbe an dem Stempel s bei B reflectirt werden, die directe und reflectirte Welle werden einen stehenden Wellenzug bilden, dessen Bäuche um ungerade Vielfache der Viertelwellenlänge des Tones $\left((2n-1)\frac{\lambda}{4}\right)$ und dessen Knoten um gerade Vielfache derselben $\left(2n\frac{\lambda}{4}\right)$ von dem Stempel entfernt sind.

Wird also der Stempel so eingestellt, dafs die Strecke BC $(2n-1)\frac{\lambda}{4}$ beträgt, so wird das Ohr, welches mit der bei C abgezweigten Röhre CD durch einen Kautschuckschlauch verbunden ist, ein Minimum der Tonstärke empfinden. Denn in diesem Falle liegt bei C ein Wellenbauch, d. h. es findet hier ein Maximum der Bewegung, aber ein Minimum der Dichtigkeits- oder Druck*änderung* statt; von der Druckänderung aber mufs die Bewegung des Trommelfelles abhängen, da dasselbe nur von einer Seite frei ist.

Ein solches Interferenzrohr giebt demnach ein Mittel in die Hand, durch Beobachtungen mit dem Ohr die Wellenlängen verschiedener Töne in verschiedenen Röhren zu bestimmen. Denn man braucht nur die Entfernung des Stempels von dem Zweigrohr (in Fig. 6 Taf. I, die Strecke BC) zu messen, nachdem man den Stempel so eingestellt hat, dafs die Tonstärke ein Minimum ist, so hat man damit die Viertelwellenlänge $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$ des Tones gefunden.

Ist aber die Viertelwellenlänge des betreffenden Tones bestimmt, so kann man daraus die Schallgeschwindigkeit (v) berechnen, wenn man nur die Schwingungszahl (n) des angewandten Tones kennt, denn es ist:

$$v = n \,.\, \lambda.$$

Die angedeuteten Messungen lassen also eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Röhren, für verschiedene Töne zu und gewähren vor der von Kundt angewandten Methode [1]) den Vortheil, dafs kein Staub in den Röhren nöthig ist und dafs man reine, nahezu einfache Töne

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und S. 527.

anwenden kann, welche die Kundt'sche Methode, die sich longitudinal tönender Stäbe bedienen mufs, ausschliefst.

Die Methode besitzt aufserdem, wie aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, eine genügende Genauigkeit. Indessen läfst sich nicht läugnen, dafs bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus den Viertelwellenlängen sich alle etwaigen Beobachtungsfehler durch die Multiplication mit der Schwingungszahl des Tones bedeutend vergröfsern, — ein Mangel übrigens, mit dem alle indirecten Methoden behaftet sind.

Es kam mir daher vor Allem darauf an, die Einstellungen so genau, als möglich zu machen und eine so bedeutende Zahl von Versuchen anzustellen, dafs das aus ihnen gezogene Mittel mit grofser Wahrscheinlichkeit als richtig angesehen werden kann. Durch längere Uebung schärfte sich denn auch mein Ohr für die Einstellungen so weit, dafs — besonders für die nicht zu tiefen Töne — die Einstellungen nur zwischen 1 bis 3 Millimetern schwankten und die Mittelwerthe aus verschiedenen Beobachtungsreihen nur sehr kleine Differenzen zeigten, welche — bei den Versuchen mit einfachen Glasröhren wenigstens — den Werth von 1 Millimeter kaum erreichten.

Hr. Schneebeli — auf dessen Arbeit ich hier noch einmal zurückkommen mufs — hat seine Messungen derart angestellt, dafs er ein Quincke'sches Interferenzrohr anwandte, wie es a. a. O. Tab. VI Fig. 6 angedeutet ist, und an dasselbe verschiedene Röhren ansetzte, in denen er mit einem Stempel immer zwei Einstellungen machte, von denen die eine der Entfernung $\frac{\lambda}{4}$, die andere der Entfernung $3\frac{\lambda}{4}$ des Stempels von der Zweigstelle entsprach. Die Differenz beider Einstellungen giebt dann $\frac{\lambda}{2}$.

Diese Methode gewährt den Vortheil, dafs die Zweigstelle selbst weiter gar nicht in Betracht kommt, dafs also alle etwaigen Fehler, die von der Gestalt derselben herrühren könnten und ebenso ein etwaiger störender Einflufs, den die Reflexion an dem Stempel veranlassen könnte, eliminirt

werden. Dieser Vortheil ist indessen illusorisch, da bei den Einstellungen für $3\frac{\lambda}{4}$ die Intensität der reflectirten Tonwelle bereits so geschwächt ist, dafs die Einstellungen der erforderlichen Genauigkeit entbehren. Ich habe diefs einmal bei meinen eigenen Beobachtungen erfahren, dann aber beweisen es die Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt; namentlich halte ich die Messungen, welche in einer mit Tuch ausgekleideten Röhre angestellt sind, für unzureichend und daher auch die daraus gezogenen Schlüsse für unberechtigt [1]).

1) Ich habe zu den Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt, die mittleren Fehler berechnet. Die erste derselben, welche in einem Messingrohr von $41,5^{mm}$ Durchmesser mit der Gabel ut_4 (d. i. c_2) angestellt wurde (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 302), ergiebt für die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ den mittleren Fehler $2,1^{mm}$, für die auf $3\frac{\lambda}{4}$ $2,3^{mm}$. Das giebt für die aus $\frac{\lambda}{2}$ berechnete Schallgeschwindigkeit den mittleren Fehler $4,5^{met}$. Hr. Schneebeli berechnet aus dieser Versuchsreihe die Schallgeschwindigkeit:

$$v_0 = 330,27^{met}$$

ein Werth, der sich um nicht viel mehr als 2^{met} von dem Werthe der Schallgeschwindigkeit im freien Raume unterscheidet, also etwa um die Hälfte jenes mittleren Fehlers.

Ist schon hier die Unsicherheit der Bestimmung ziemlich grofs, so ist diefs in noch viel bedeutenderem Maafse bei der Versuchsreihe mit einer tuchgefütterten Röhre der Fall. Denn dort sind die Abweichungen bedeutend gröfser und der mittlere Fehler für den berechneten Werth der Schallgeschwindigkeit würde sich jedenfalls so grofs herausstellen, dafs die auffallende Erscheinung einer Abnahme derselben unter den Newton'schen Werth von 270^{met} mindestens als sehr zweifelhaft erscheinen würde. Eine Berechnung jenes mittleren Fehlers ist nach den gegebenen Zahlen nicht möglich, weil dieselben — wie es scheint mehrere — Druckfehler enthalten, so dafs die angegebenen Mittelwerthe mit denen, welche sich aus den Zahlenreihen berechnen lassen, nicht übereinstimmen. Das Gleiche gilt übrigens auch von jener zuerst erwähnten Versuchsreihe, nur sind dort die Abweichungen unbedeutender und die berechneten Mittelfehler werden daher der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Auf Messungen in einer tuchgefütterten Röhre komme ich später noch zurück (s. w. u.).

Ich wandte daher Röhren an von der in Fig. 6 Taf. I gezeichneten Gestalt, bei welchen, wie sich zeigen wird, die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ genügen, um diefs zu bestimmen.

Bei dieser Gestalt der Interferenzröhre hat man den Vortheil, dafs beide Schallstrahlen, der directe und reflectirte, keine Umbiegung zu erleiden haben, wodurch sie möglicherweise beeinflufst werden könnten.

Das Ende des Kautschuckschlauches, welcher über das Zweigrohr *CD* geschoben war, steckte ich in das rechte Ohr, während das linke mit einem Spiegellackpfropfen verstopft wurde.

Als Tonquellen wandte ich Stimmgabeln an, die an einen auf Kautschuckröhren liegenden Klotz festgeschraubt waren und ziemlich dicht vor dem offnen Röhrenende bei *A* aufgestellt wurden, wie diefs in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist. Sie wurden mit einem Hammer aus Kautschuck angeschlagen und ihre Zinken mufsten dann so gegen die Oeffnung der Röhre stofsen, dafs — wie es die theoretische Entwickelung von Kirchhoff[1]) verlangt — anzunehmen ist, dafs die Lufttheilchen eines Querschnittes im Rohre gleichmäfsig parallel der Röhrenaxe bewegt wurden[2]).

Bei weiteren Röhren allerdings, deren Durchmesser gröfser ist, als die Breite der Gabelzinken (circa 14^{mm}) wird nicht mehr der ganze Querschnitt des Rohres gleichmäfsig gestofsen, sondern nur der mittlere Theil desselben, und es ist diefs möglicher Weise von Einflufs auf die Schallbewe-

1) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 177.

2) Befestigt man — wie diefs Hr. Schneebeli gethan — die Gabeln auf Resonanzkästen und verbindet diese durch Kautschuckschläuche mit den Interferenzröhren, so ist der Effect zwar ungefähr derselbe, wie ich aus früheren zahlreichen Versuchsreihen ersehen kann. Da aber die Bewegung der Luft in dem Resonanzkasten einer Stimmgabel nicht als überall gleichmäfsig anzusehen ist und jedenfalls nicht als eine solche, dafs durch sie die Luft in dem Querschnitt der Röhre in jene einfache von der Theorie angenommene Bewegung versetzt würde, so habe ich bei meinen späteren, hier allein ausführlicher mitzutheilenden Versuchen immer jene zuvor beschriebene Art, die Gabeln aufzustellen, angewandt.

gung in dem Rohre, wie aus den später folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Neben der Röhre war parallel zu derselben ein Millimetermaafsstab aus Glas befestigt, an welchem die Einstellungen des Stempels abgelesen wurden. Der Stempel selbst war aus Kork und an einem Messingdraht beweglich.

Die Viertelwellenlänge wurde dann von der Mitte des engen 4 bis 5^{mm} inneren Durchmesser enthaltenden Zweigrohres *CD* an gerechnet; denn es ist anzunehmen, dafs der Ton am schwächsten gehört wird, wenn gerade in der Mitte dieses Nebenrohres (in Fig. 6 Taf. I bei der Marke *c*) die Dichtigkeitsänderung ein Minimum ist, d. h. wenn hier ein Wellenbauch liegt.

Dafs diese Annahme gerechtfertigt ist, und dafs die so gemessenen Werthe von $\frac{\lambda}{4}$ mit denen übereinstimmen, welche man durch eine zweifache Einstellung auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ erhält, davon habe ich mich durch eine Anzahl von Versuchen überzeugt, welche mit einer ziemlich hohen Gabel — nahezu b_2 — angestellt wurden. Bei ihr war eine Einstellung auf $3\frac{\lambda}{4}$ noch sehr gut möglich und fast ebenso genau, als auf $\frac{\lambda}{4}$. Die folgende Tabelle I zeigt, dafs zwischen den nach der oben beschriebenen Methode direct angestellten Messungen von $\frac{\lambda}{4}$ und denen, welche aus zwei Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ hervorgehen, ein irgendwie erheblicher Unterschied nicht besteht.

Tabelle I.

Versuche in einem Glasrohr, dessen innerer Durchmesser $2r = 9{,}0^{mm}$, mit einer Stimmgabel nahezu von der Höhe b_2.

1. $\frac{\lambda}{4}$	1. $3\frac{\lambda}{4}$	2. $\frac{\lambda}{4}$	2. $3\frac{\lambda}{4}$	3. $\frac{\lambda}{4}$	3. $3\frac{\lambda}{4}$
96^{mm}	285^{mm}	95^{mm}	284^{mm}	96^{mm}	284^{mm}
95	284	96	285	94	286
96	284	95	288	95	284
96	285	95	287	95	284
96	284	95	285	96	287
96	285	95	286	95	285
95	287	95	285	94	285
96	286	96	286	96	284
95	287	96	284	95	286
96	286	95	286	94	285
$95{,}7^{mm}$	$285{,}4^{mm}$	$95{,}3^{mm}$	$285{,}6^{mm}$	$95{,}0^{mm}$	$285{,}0^{mm}$
$3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 189{,}7^{mm}$		$3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190{,}3^{mm}$		$3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190{,}0^{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 94{,}85^{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95{,}15^{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95{,}0^{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = +0{,}85^{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = +0{,}15^{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = 0$	

4. $\frac{\lambda}{4}$	4. $3\frac{\lambda}{4}$	5. $\frac{\lambda}{4}$	5. $3\frac{\lambda}{4}$
95^{mm}	285^{mm}	96^{mm}	285^{mm}
96	286	95	286
96	287	95	287
95	286	95	284
95	284	96	287
95	286	95	286
96	286	95	284
95	288	95	286
95	288	96	287
95	285	94	286
$95{,}3^{mm}$	$286{,}1^{mm}$	$95{,}2^{mm}$	$285{,}8^{mm}$
$3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190{,}8^{mm}$		$3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190{,}6^{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 95{,}4^{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95{,}3^{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = -0{,}1^{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = -0{,}1^{mm}$	

Die Versuche wurden nun so angestellt, dafs immer eine Reihe von 10 Beobachtungen hintereinander folgte. Zu Anfang und zu Ende wurde an einem neben dem Interferenzrohr liegenden Thermometer die Temperatur abgelesen und nach der hieraus sich ergebenden Mitteltemperatur der Mittelwerth von $\frac{\lambda}{4}$ auf 0° reducirt nach der Formel:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_t}{\sqrt{1+\alpha t}},$$

wo α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Skala bedeutet.

Um eine Reduction auf trockne Luft überflüssig zu machen — es wäre dazu ein Psychrometer und Barometer nöthig gewesen, und diese standen mir nicht zu Gebote — legte ich in die Röhre einige Zeit vor Beginn der Versuche etwas Chlorcalcium; dasselbe wurde während der Versuche herausgenommen, in der Nähe der Röhre hatte ich aber noch eine kleine Schale mit Chlorcalcium aufgestellt, damit die Luft möglichst ausgetrocknet würde. Ich glaube übrigens, dafs die geringe Feuchtigkeitsmenge, welche etwa mitunter nach einer längeren Reihe von Versuchen sich hätte ansammeln können, ohne wesentlichen Einflufs auf dieselben geblieben ist; wenigstens war an den Einstellungen ein solcher Einflufs nicht zu bemerken.

Die angewandten Gabeln c_2, g_1, e_1, c_1 sind von König in Paris angefertigt; es war daher nicht nöthig, ihre Schwingungszahlen (512, 384, 320, 256) noch besonders zu prüfen. Hr. Prof. Quincke hatte die Güte, mir dieselben zu leihen; ebenso verdanke ich ihm die Benutzung der vorher erwähnten Gabel von der ungefähren Höhe b_2, welche dem physikalischen Cabinet der Königlichen Gewerbe-Academie zu Berlin angehört.

In den folgenden Tabellen (II bis V) sind nun immer nur die Mittelwerthe für $\frac{\lambda}{4}$ aus einer Reihe von 10 Beobachtungen angegeben; sie stehen in der Columne I. Damit man die Genauigkeit der Versuche taxiren kann, ist immer

der mittlere Fehler einer solchen Beobachtungsreihe berechnet worden und in Columne 2 beigefügt. Columne 3 enthält die zugehörige mittlere Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala. Columne 4 endlich enthält den aus den Versuchen berechneten und auf 0° reducirten Werth v der Schallgeschwindigkeit.

Tabelle II.

Versuche mit der *Gabel* c_2 ($n = 512$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3{,}4^{mm}$

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für: $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer *Fehler*	3. Zugehörige mittlere *Temperatur*	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der *Schallgeschwindigkeit* (v)
163,3mm	1,27mm	19°,95	322,9met
163,4	1,29	20 ,05	323,0
163,5	1,03	20 ,25	323,2
163,6	1,20	20 ,40	323,2
163,3	1,42	20 ,50	322,6
		Mittel:	322,98met

b) $2r = 9{,}0^{mm}$

1.	2.	3.	4.
165,6mm	0,49mm	18°,40	328,3met
165,8	0,60	18 ,45	328,6
165,7	0,61	18 ,65	328,3
165,8	0,40	18 ,70	328,5
165,8	0,60	18 ,65	328,5
		Mittel:	328,44met

c) $2r = 17{,}5^{mm}$

1.	2.	3.	4.
168,0mm	0,50mm	22°,30	330,8met
168,0	0,50	22 ,25	330,9
168,0	0,50	22 ,00	331,0
168,0	0,67	22 ,00	331,0
168,0	0,50	22 ,15	330,9
		Mittel:	330,92met

d) $2r = 29{,}0^{mm}$

1.	2.	3.	4.
165,2mm	0,60mm	20°,95	326,1met
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
		Mittel:	326,10met

Tabelle III.

Versuche mit der *Gabel* g_1 ($n = 384$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3{,}4^{mm}$

Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer *Fehler*	Zugehörige mittlere *Temperatur*	Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der *Schallgeschwindigkeit* (v)
216,5^{mm}	1,42^{mm}	23°,45	319,1^{met}
216,4	1,30	23 ,25	319,1
216,0	1,36	23 ,05	318,6
216,5	1,14	22 ,95	319,5
216,0	1,12	22 ,80	318,7
215,5	1,35	21 ,45	318,7
215,5	1,27	21 ,75	318,6
215,9	1,36	22 ,00	319,0
216,1	1,63	22 ,75	318,9
216,1	0,67	22 ,85	318,9
215,9	1,12	22 ,65	318,7
215,7	1,40	22 ,50	318,5
		Mittel:	318,86^{met}

b) $2r = 9{,}0^{mm}$

221,3^{mm}	0,61^{mm}	20°,30	327,9^{met}
221,1	0,54	20 ,50	327,6
221,2	0,75	20 ,75	327,6
221,2	0,87	20 ,80	327,5
221,5	0,81	21 ,15	327,8
		Mittel:	327,68^{met}

c) $2r = 17{,}5^{mm}$

223,0^{mm}	0,67^{mm}	21°,25	329,9^{met}
223,0	0,50	21 ,35	329,9
223,0	0,50	21 ,50	329,8
223,2	0,61	21 ,60	330,0
223,0	0,50	21 ,65	329,7
		Mittel:	329,86^{met}

d) $2r = 29{,}0^{mm}$

220,5^{mm}	0,50^{mm}	20°,00	326,9^{met}
220,3	0,61	20 ,20	326,5
220,5	0,81	20 ,20	326,8
220,3	0,61	20 ,05	326,6
220,5	0,81	20 ,20	326,8
		Mittel:	326,72^{met}

Tabelle IV.

Versuche mit der *Gabel* e_1 ($u = 320$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3{,}4^{mm}$

Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer *Fehler*	Zugehörige mittlere *Temperatur*	Aus den Beobachtungen berechneter und auf 0° reducirter Werth der *Schallgeschwindigkeit* (v)
257,5^{mm}	1,69^{mm}	21°,70	317,2^{met}
257,6	1,50	21 ,90	317,3
258,0	1,42	22 ,05	317,7
256,8	1,54	20 ,05	317,3
256,4	1,80	20 ,10	316,8
		Mittel:	317,26^{met} [1])

b) $2r = 9{,}0^{mm}$

264,7^{mm}	1,34^{mm}	19°,60	327,2^{met}
265,0	0,90	19 ,70	327,6
264,4	1,50	19 ,75	326,8
265,0	1,00	19 ,75	327,6
264,3	1,01	19 ,70	326,7
264,7	1,06	19 ,70	327,2
		Mittel:	327,22^{met} [1])

c) $2r = 17{,}5^{mm}$

267,4^{mm}	0,70^{mm}	22°,10	329,2^{met}
267,4	0,54	22 ,30	329,1
267,6	0,70	22 ,50	329,3
267,7	0,40	22 ,65	329,3
267,8	0,46	22 ,80	329,3
		Mittel:	329,24^{met}

d) $2r = 29{,}0^{mm}$

263,3^{mm}	0,46^{mm}	19°,70	325,5^{met}
263,4	0,88	19 ,85	325,5
263,3	0,90	20 ,00	325,3
263,2	0,60	20 ,00	325,2
263,3	0,46	20 ,00	325,3
		Mittel:	325,36^{met}

1) Bei den Differenzen, welche die einzelnen Werthe von v untereinander zeigen, ist die Zahl dieser Versuchsreihen wohl zu gering, um den Mittelwerth für vollkommen zuverlässig zu halten. Ich hatte die Absicht, diese Versuche zu wiederholen, zumal da sie zu einer Zeit angestellt wurden, in der ich noch weniger Uebung im Hören besafs Meine Ohren fingen aber in der letzten Zeit an, so empfindlich zu werden, dafs ich davon abstehen mufste.

Tabelle V.

Versuche mit der *Gabel* c_1 ($n = 256$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 9{,}0^{mm}$ [1])

Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer *Fehler*	Zugehörige mittlere *Temperatur*	Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der *Schallgeschwindigkeit* (v)
329,6^{mm}	1,02^{mm}	21°,05	325,2^{met}
330,5	1,43	21 ,25	326,0
330,1	1,14	21 ,15	325,7
329,8	1,17	20 ,80	325,6
329,7	1,01	20 ,80	325,5
329,9	0,95	20 ,75	325,8
		Mittel:	325,63^{met} [2])

b) $2r = 17{,}5^{mm}$

332,5^{mm}	0,45^{mm}	21°,45	327,9^{met}
332,6	0,54	21 ,70	327,8
333,0	1,03	22 ,45	327,8
333,2	0,90	22 ,80	327,8
333,4	0,54	23 ,10	327,8
		Mittel:	327,82^{met}

c) $2r = 29{,}0^{mm}$

330,4^{mm}	1,02^{mm}	23°,40	324,7^{met}
330,4	0,80	23 ,70	324,6
330,6	0,80	23 ,85	324,7
330,4	0,80	24 ,00	324,4
330,4	0,92	24 ,15	324,3
		Mittel:	324,54^{met}

Es ergiebt sich hieraus folgende Tabelle VI für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten verschieden hoher Töne in Glasröhren von verschieden grofsem Querschnitt und Tabelle VII für den Verlust, den die Schallgeschwindigkeit unter den betreffenden Umständen erleidet, wobei die Schall-

1) In der Röhre, deren Durchmesser $3{,}4^{mm}$ beträgt, waren die Einstellungen für den Ton c_1 so unsicher, dafs ich davon abstehen mufste, jene Versuche weiter fortzusetzen und hier zu berücksichtigen.

2) S. die Bemerkung zu Tab. IV, *a*) und *b*).

geschwindigkeit im freien Raume nach den Versuchen von Moll und van Beek und der Berechnung derselben von Schröder van der Kolk [1]) gleich:

$$332{,}77^{\text{met}}$$

gesetzt ist.

Tabelle VI.

Werthe der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* (v) verschieden hoher Töne in Glasröhren von verschieden grofsem Querschnitt.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4mm	—	(317,26met)	318,86met	322,98met
9,0	(325,63met)	(327,22)	327,68	328,44
17,5	327,82	329,24	329,86	330,92
29,0	324,54	325,36	326,72	326,10

Anmerkung. Die eingeklammerten Zahlen besitzen aus den in der Bemerkung zu Tabelle IV, *a*) und *b*) angeführten Gründen nicht dieselbe Sicherheit, wie die anderen. Auch in den späteren Tabellen werden die entsprechenden Zahlen eingeklammert werden.

Tabelle VII.

Werthe des Verlustes an Schallgeschwindigkeit:

$$a - v$$

wobei $a = 332{,}77^{\text{met}}$ gesetzt ist.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4mm	—	(15,51met)	13,91met	9,79met
9,0	(7,14met)	(5,55)	5,09	4,33
17,5	4,95	3,53	2,91	1,85
29,0	8,23	7,41	6,05	6,67

Zunächst ist hieraus ersichtlich, dafs die Schallgeschwindigkeit allerdings mit abnehmendem Durchmesser der Röhre geringer wird, aber nur, wenn man es mit ziemlich engen Röhren zu thun hat. Denn in der Röhre, deren Durch-

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 453 bis 470.

messer 29,0^{mm} beträgt, ist die Schallgeschwindigkeit noch bedeutend geringer, als in der mit dem Durchmesser von 17,5^{mm}, ja sogar geringer, als in der mit dem Durchmesser von 9,0^{mm}. In den Versuchen mit jener Röhre sind aber auch die Voraussetzungen nicht erfüllt, welche die Theorie macht; denn bei ihnen wurde nicht der ganze Querschnitt der Röhre gleichmäfsig in Bewegung gesetzt, da die Gabelzinken nicht die Breite dieses Querschnitts besitzen.

Ob diefs der eigentliche Grund ist, wefshalb der Werth der Schallgeschwindigkeit in dieser Röhre sich als so auffallend klein ergiebt; ob nicht vielmehr die Schallbewegung in einer weiten Röhre überhaupt eine derartige ist, dafs die hier angewandte Messung derselben durch die Viertelwellenlängen gar nicht mehr statthaft ist: darüber läfst sich nach den obigen Versuchen nichts entscheiden. Auch andere Versuche in einem etwa eben so weiten Rohr, bei welchem sich in das Zweigrohr ein anderes enges Röhrchen beliebig tief einschieben liefs, so dafs seine Oeffnung an verschiedene Stellen des Querschnitts der Hauptröhre gebracht werden konnte, — auch diese Versuche haben kein Resultat ergeben, welches Aufschlufs über jene Frage gewähren könnte. Es würde hierzu wohl auch noch eine gröfsere Genauigkeit der Beobachtung erforderlich seyn, als sie die hier benutzte Methode gewährt.

Dafs es bei engeren Röhren nicht wesentlich darauf ankommt, dafs der ganze Querschnitt derselben direct von den Gabelzinken in Bewegung versetzt wird, davon habe ich mich überzeugt. Ich klebte zu diesem Zwecke in die Oeffnung der Röhre mit dem Durchmesser von 9,0^{mm} zwei Korkstückchen, so dafs dadurch diese Oeffnung eine Gestalt bekam, wie sie Fig. 7 Taf. I zeigt, also statt einer Kreisfläche nur ein Streifen derselben (*abcd*) von 3^{mm} Breite war. Eine solche Gestalt der Oeffnung mufs — wenigstens nahezu — dieselbe Wirkung haben, als wenn die Gabelzinke nicht die volle Breite der Röhrenöffnung besitzt. Zwei Beobachtungsreihen mit der Gabel c_2, in der früher

beschriebenen Weise angestellt, geben beide für die Schallgeschwindigkeit:

$$328{,}4^{\text{met}}$$

und bei ganz offner Röhre ergab sich (s. Tab. II, *b*) als Mittelwerth:

$$328{,}44^{\text{met}}.$$

Jene Gestalt der Oeffnung ist also bei dieser Röhre ohne Einfluſs.

Welches nun der Grund jener abweichenden Erscheinung bei den weiten Röhren auch seyn mag, — jedenfalls lassen jene Zahlen einen weiteren Vergleich mit denen für die engeren Röhren nicht zu, und ich begnüge mich daher damit, zu prüfen, ob für *enge* Röhren die Kirchhoff'sche Formel Gültigkeit besitzt.

Nach dieser Formel ist der Verlust, den die Schallgeschwindigkeit in Röhren erleidet:

$$a - v = a \,.\, \frac{\gamma}{2r \,.\, \sqrt{\pi \,.\, n}},$$

also umgekehrt proportional dem Durchmesser der Röhre und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. Es müſste demnach für dieselbe Tonhöhe das Product:

$$(a - v) \,.\, 2r$$

constant seyn, oder:

$$a - v_2 = \frac{2r_1}{2r_2}(a - v_1),$$

wo die Indices 1 und 2 zwei verschiedenen Röhren entsprechen.

Berechnet man nach dieser Formel die Werthe von $a - v$ für die weiteren Röhren aus dem für die engste Röhre, so ergiebt sich folgende Tabelle VIII:

Tabelle VIII.

a) Ton c_2

1. Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	2. *Berechneter* Werth von $a - v$	3. *Beobachteter* Werth von $a - v$	4. *Unterschied* des berechneten und beobachteten Werthes von $a - v$	5. Entsprechender *Unterschied* des berechneten und beobachteten Werthes von $\frac{\lambda}{4}$
3,4mm	9,79met	9,79met		
9,0	3,70	4,33	—0,63met	0,31mm
17,5	1,90	1,85	+0,05	0,02

b) Ton g_1

1.	2.	3.	4.	5.
3,4mm	13,91met	13,91met		
9,0	5,25	5,09	+0,16met	0,10mm
17,5	2,70	2,91	—0,21	0,14

c) Ton e_1

1.	2.	3.	4.	5.
3,4mm	15,51met	15,51met		
9,0	5,06	1,35	0,31met	0,24mm
17,5	3,01	3,53	—0,52	0,41mm

d) Ton c_1

1.	2.	3.	4.	5.
9,0mm	7,14met	7,14met		
17,5	3,67	4,95	—1,28met	1,25mm

Diese Tabelle zeigt, dafs jene Forderung erfüllt ist, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler.

Anders verhält es sich mit der zweiten Forderung, welche die Kirchhoff'sche Formel stellt, dafs nämlich jener Verlust auch umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl der betreffenden Töne sein soll. Danach müfste das Produkt

$$(a - v) \sqrt{n}$$

für eine bestimmte Röhre constant seyn; es müfsten also in der folgenden Tabelle IX, welche die Werthe von $(a - v)\sqrt{n}$ enthält, die Zahlen einer Horizontalreihe dieselben seyn.

Tabelle IX.

Werthe des *Productes* $(a - v)\sqrt{n}$ für verschieden hohe Töne und verschieden weite Röhren.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_2 $n = 512$
3,4^{mm}	—	(277,5)	272,6	221,5
9,0	(114,2)	(99,3)	99,7	98,0
17,5	79,2	63,1	57,0	41,9

Man ersieht, dafs hier das Experiment keine Uebereinstimmung mit der Theorie giebt. Denn die obigen Zahlen werden offenbar kleiner mit wachsender Schwingungszahl. Nur der Werth 99,3, welcher der Gabel e_1 und dem Röhren durchmesser 9,0^{mm} entspricht, weicht hiervon ab, indem er etwas kleiner ist, als 99,7, welches der Gabel g_1 in demselben Rohre entspricht. Es ist aber schon oben gesagt, dafs die Versuche mit e_1 in dieser Röhre nicht vollkommen sicher sind, so dafs diese Abweichung wohl auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen ist.

Ich habe natürlich zu ermitteln versucht, in welcher Weise nach meinen Beobachtungen die Schallgeschwindigkeit von der Tonhöhe abhängt. Es scheint, als ob der Verlust $a - v$ umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ten Potenz der Schwingungszahlen wäre, wonach für dieselbe Röhre das Produkt

$$(a - v)\, n^{\frac{3}{2}}$$

constant seyn müfste.

In der folgenden Tabelle X, welche die Werthe $\frac{(a - v)\, n^{\frac{3}{2}}}{100}$ in runder Summe enthält, weichen davon nur die Zahlen ab, welche den Tönen c_1 und e_1 und den Röhrendurchmessern 9,0^{mm} und 3,4^{mm} entsprechen, also die Zahlen, die — wie schon mehrfach erwähnt — keine genügende Genauigkeit besitzen.

Tabelle X.

Werthe von $\frac{(a-v)n^{\frac{3}{2}}}{100}$

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	c_1 $n=256$	e_1 $n=320$	g_1 $n=384$	c_2 $n=512$
3,4mm	—	(888)	1047	1134
9,0	(292)	(318)	383	398
17,5	203	202	219	214

Mag nun die oben ausgesprochene Vermuthung richtig seyn, oder nicht, — jedenfalls ist aus Tabelle VI ersichtlich, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der tieferen Töne eine geringere ist, als die der höheren. Dieses Resultat steht in Widerspruch mit einigen Versuchen von Regnault[1]), welcher findet, dafs die tiefen Töne sich schneller fortpflanzen, als die hohen. Er liefs nämlich am einen Ende einer Röhrenleitung eine Trompete blasen und hörte am anderen Ende mit Hülfe von Resonatoren, die alle in das Ohr geleitet wurden, zuerst den Grundton, dann die Octave, dann die Duodecime usw. die höheren Obertöne. Er fügt indessen a. a. O. selbst hinzu: »*Mais ce fait peut provenir uniquement de ce que le tympan de l'oreille se mettrait plus vite à vibrer à l'unisson avec les notes graves qu'avec les notes aiguës.*«

Hr. Prof. Quincke vermuthet, dafs hierbei die Rauhigkeit der Röhrenwände eine bedeutende Rolle spielt. Dieselbe mufs nämlich die Töne von gröfserer Wellenlänge bei der Reflexion weniger schwächen, als die von kleinerer Wellenlänge, d. h. die tiefen Töne erfahren bei dem Durchgang durch die Röhrenleitung einen geringeren Intensitätsverlust, als die höheren (vergl. hierüber Fresnel in Pogg. Ann. Bd. 12, S. 210). Nun findet aber Regnault, dafs mit der Intensität auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abnimmt; daher werden die tiefen Töne eher gehört, als die hohen.

1) *Mém. de l'académie des sciences de l'institut impérial de France* T. XXXVII, *première partie, pag.* 433 *bis* 435.

Will man diese Erklärung nicht zulassen, so würde jedenfalls die Fehlerquelle, auf welche Hr. Regnault selbst aufmerksam macht, in meinen Versuchen wegfallen, und ich glaube daher die Frage, ob die tieferen oder höheren Töne sich in Röhren schneller fortpflanzen, zu Gunsten der letzteren entschieden zu haben.

Es leuchtet ein, dafs dieses Resultat für die Theorie der Blasinstrumente von Wichtigkeit werden kann; denn es können danach die Obertöne einer schwingenden Luftsäule nicht den harmonischen Obertönen des Grundtones vollkommen entsprechen.

Der Werth der Gröfse γ, die in der Kirchhoff'schen Formel vorkommt, ergiebt sich aus den vorstehenden Versuchen zwischen 3,90 und 7,38, d. i. etwa halb so grofs, wie die von Hrn. Schneebeli (a. a. O. S. 306, Tab. II) angeführten Zahlen.

Dafs die Beschaffenheit der Röhrenwand von Einflufs auf die Schallgeschwindigkeit ist, geht aus Beobachtungen hervor, welche in dem Rohre mit dem inneren Durchmesser von 17,5^{mm} angestellt worden sind, nachdem dasselbe mit Kupfer ausgekleidet worden war. Es wurde ein Streifen dünnen Bleches eingeschoben; derselbe legte sich ziemlich genau an die innere Fläche der Röhre an, wurde aber nur so breit genommen, dafs ein schmaler Streif dieser Fläche (etwa 6^{mm} breit) unbekleidet blieb; es geschah diefs, damit die Stellung des Stempels sichtbar wurde. An der Stelle, wo das Seitenrohr sich abzweigte, war das Kupferblech noch etwas mehr ausgeschnitten, so dafs die Oeffnung dieser Röhre ganz frei war. Der innere Durchmesser der Interferenzröhre war jetzt natürlich etwas kleiner, als zuvor und betrug etwa 16 bis 17^{mm}; eine genaue Messung desselben war nicht möglich, da sich das Blech nicht so vollkommen an die Glaswand anlegte.

Die Einstellungen waren in dieser Röhre unsicherer, als in den Glasröhren, wie diefs auch aus den unten mitgetheilten mittleren Fehlern zu ersehen ist. Es wurden daher nur mit den höheren Gabeln c_2, g_1, e_1 Versuche angestellt. Diese

gaben die in der folgenden Tabelle XI mitgetheilten Resultate. Die Anordnung der Tabelle ist genau so, wie die in Tab. II bis V..

Tabelle XI.

Versuche mit den Gabeln c_2, g_1, e_1 in einer mit Kupferblech ausgekleideten Röhre.

(Innerer Durchmesser $2r = 16 - 17^{mm}$.)

a) Gabel c_2

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer *Fehler*	3. Zugehörige mittlere *Temperatur*	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der *Schallgeschwindigkeit* (*v*)
166,7^{mm}	1,41^{mm}	23°,95	327,4^{met}
166,7	0,85	24 ,30	327,2
167,5	0,93	20 ,15	331,1
166,3	0,90	20 ,30	328,6
166,6	0,92	20 ,45	329,1
166,6	0,67	20 ,55	329,1
167,1	1,05	20 ,55	330,0
166,9	0,95	20 ,75	329,5
166,8	0,98	20 ,90	329,3
166,2	1,25	21 ,00	328,0
166,5	0,68	21 ,00	328,6
166,8	0,75	21 ,20	329,1

Mittel: 328,92^{met}

also $a - v = 3{,}85^{met}$

b) Gabel g_1

1.	2.	3.	4.
221,2^{mm}	1,08^{mm}	19°,55	328,2^{met}
221,1	1,30	20 ,30	327,7
221,6	1,43	20 ,95	328,0
221,9	0,84	22 ,00	327,9
221,3	0,79	19 ,75	328,3
221,3	1,42	20 ,05	328,1
222,2	0,98	21 ,20	328,8
221,7	1,27	21 ,50	327,9

Mittel: 328,11^{met}

also: $a - v = 4{,}66^{met}$

Anmerkung. Diese Beobachtungen wurden erst später angestellt, als die mit den Gabeln c_2 und e_1; es ist daher wohl möglich, dafs bei ihnen die Oberfläche des Kupfers sich schon oxydirt hatte und dafs dadurch der Werth der Schallgeschwindigkeit einigermaafsen modificirt worden ist.

c) Gabel e_1

1. $\frac{\lambda}{4}$	2. Mittlerer *Fehler*	3. Mittlere *Temperatur*	4. *Schallgeschwindigkeit* (v)
264,3mm	0,90mm	23°,05	324,9met
264,2	0,88	23 ,05	324,8
264,0	1,19	23 ,00	324,5
264,8	1,08	23 ,90	325,0
264,7	0,90	24 ,40	324,6
264,3	1,49	22 ,95	325,0
264,9	0,70	23 ,00	325,6
264,8	0,88	22 ,95	325,6
264,8	1,25	23 ,30	325,4
265,0	1,10	23 ,65	325,4

Mittel: 325,08met

also: $a - v = 7{,}69^{\text{met}}$

Es zeigt sich hieraus, dafs die Schallgeschwindigkeit in dieser Röhre bedeutend kleiner ist, als in der nahezu gleich weiten Glasröhre und einen Werth annimmt, welcher etwa mit dem in einer Glasröhre von 9,0mm Durchmesser übereinstimmt (vergl. Tab. VI).

Das Gesetz, nach welchem die Abnahme der Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl seyn soll, bestätigt sich hier ebenfalls nicht. Denn das Produkt

$$(a - v)\sqrt{n}$$

ist für die Töne:

e_1	g_1	c_2
137,6	91,3	87,1.

Dagegen ergiebt sich für den Werth von:

$$\frac{(a - v)\, n^{\frac{3}{2}}}{100}$$

bei:

e_1	g_1	c_2
440	351	446.

Hier sind die Werthe für e_1 und c_2 sehr nahe dieselben und der für g_1 kann möglicher Weise aus dem in Tab. XI, *b*) in der Anmerkung angeführten Grunde kleiner seyn. Es sprechen also auch diese Versuche für die Annahme, dafs

in Röhren der Verlust an Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}^{\text{ten}}$ Potenz der Schwingungszahl ist.

Weiter habe ich noch Versuche angestellt in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre, also in einer Röhre, welche jedenfalls eine sehr rauhe Oberfläche besitzt. Es geschah diefs hauptsächlich um die Angabe des Hrn. Schneebeli zu prüfen, welcher in einer mit Tuch gefütterten Röhre eine Schallgeschwindigkeit von:

$$253{,}5^{\text{met}}$$

findet.

Meine Röhre hatte ungefähr denselbeu inneren Durchmesser (13 bis 14^{mm}), wie die des Hrn. Schneebeli (12^{mm}), und die Versuche wurden mit der gleichen Gabel c_2 (oder ut_4) angestellt. Ein schmaler Streif der Glasröhrenwand war auch hier nicht bekleidet, so dafs die Einstellungen des Stempels gesehen werden konnten.

Ich lasse hier die Versuchsreihen selbst folgen, weil, wie mir scheint, die Mittel aus 10 Beobachtungen bei der geringen Genauigkeit der Einstellungen noch keinen Werth besitzen.

Tabelle XII.

Versuche in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre.

($2r = 13 - 14^{\text{mm}}$) mit der Gabel c_2.

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
148^{mm}	18°,0	147^{mm}	18°,0	149^{mm}	18°,1
143		145		146	
144		148		150	
147		146		148	
149		147		149	
142		150		145	
146		148		151	
146		150		151	
148		147		149	
149	18 ,0	149	18 ,1	146	18 ,1

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
151^{mm}	18°,1	146^{mm}	18°,3
147		146	
149		148	
152		152	
151		146	
150		151	
148		149	
151		151	
147		150	
148	18 ,3	147	18 ,3

Im Mittel ergiebt sich hieraus:

$$\frac{\lambda}{4} = 148{,}1^{mm} \text{ bei } 18^0{,}15$$

und daraus die auf 0° reducirte Schallgeschwindigkeit:

$$v = 293{,}7^{met}.$$

Nimmt man aber selbst von allen Einstellungen die niedrigste, d. i.

$$\frac{\lambda}{4} = 142^{mm} \text{ bei } 18^0{,}0,$$

so ergiebt sich daraus:

$$v = 281{,}7^{met},$$

also immer noch ein Werth, welcher entschieden über dem Newton'schen von:

$$270^{met}$$

liegt.

Wenn ich daher auch glaube, dafs die Reibung als solche von Einflufs auf die Schallgeschwindigkeit ist, so kann ich nach den obigen Versuchen doch nicht mit Hrn. Schneebeli übereinstimmen, wenn er (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 306) sagt: »Da hier der Werth der Schallgeschwindigkeit noch weit unter den Newton'schen Werth von 270^{met} gesunken ist, so ist klar, dafs die Reibung, je nach der Beschaffenheit der Röhrenwand, auch ohne Wärmeaustausch einen bedeutenden Einflufs ausüben kann.«

Endlich mufs ich noch einen Punkt berühren, welcher möglicher Weise einen Einwand gegen die angewandte Beobachtungsmethode hervorrufen könnte. Man könnte

meinen, dafs durch die Reflexion am Stempel die Phase der dort schwingenden Lufttheilchen nicht — wie es die Theorie annimmt — um eine einer halben Wellenlänge entsprechende Gröfse geändert wird, sondern dafs hierzu noch eine Verzögerung tritt, so dafs alsdann der Abstand des ersten Bauches von der Wand nicht eine Viertelwellenlänge, sondern weniger betrage, und dafs in Folge dessen aus der Rechnung sich jener zu geringe Werth für die Schallgeschwindigkeit ergebe.

Dieser Annahme widersprechen indessen einmal die auf S. 112 in Tab. I mitgetheilten Versuche, bei welchen Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ gemacht wurden. Jener Fehler müfste für beide derselbe seyn und daher in der Differenz $3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4}$ verschwinden. Diese würde also einen Werth $\frac{\lambda}{2}$ geben, welcher nicht dem direct gemessenen von $\frac{\lambda}{4}$ entspräche, wie es doch bei jenen Versuchen in der That der Fall ist.

Andererseits würde es die genannte Annahme wahrscheinlich machen, dafs jene Verkürzung der ersten Viertelwellenlänge von der Beschaffenheit der reflectirenden Substanz abhängig wäre. Dem aber widersprechen mehrere Versuchsreihen, die ich früher angestellt habe, und bei denen ich als reflectirende Substanz aufser Kork auch Wasser und Quecksilber angewandt habe[1]). Die Unterschiede blieben

1) Natürlich war es dabei nöthig, eine Reduction auf trockne Luft anzubringen. Sie geschah nach der Formel

$$\lambda_0 = \lambda_t \sqrt{\frac{1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{s}{p}}{1 + \alpha t}},$$

wo

λ_0 die Wellenlänge bei 0° und in trockner Luft,

λ_t die beobachtete Wellenlänge,

t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala,

α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft,

s die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur von $t°$,

p den Barometerstand, welcher zu 760mm angenommen wurde, be-

dabei innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler. Die Versuche mit Quecksilber waren nicht sehr zahlreich; für die Reflexion an Kork aber ergab sich aus 10 Beobachtungsreihen, jede zu 10 Einstellungen, für die Gabel c_2:

$$\frac{\lambda}{4} = 160{,}78^{\text{mm}} \text{ bei } 15^0$$

und für die Reflexion an Wasser aus einer gleichen Reihe von Beobachtungen:

$$\frac{\lambda}{4} = 160{,}61^{\text{mm}} \text{ bei } 15^0.$$

Jene Annahme verliert also auch hierdurch an Wahrscheinlichkeit.

Ich möchte nicht unterlassen, hier noch einer eigenthümlichen Erscheinung, die mir mehrfach entgegen getreten ist, Erwähnung zu thun.

Ich habe, als die erwähnte Arbeit von Quincke über Interferenzröhren (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 177) erschien, mitunter Zweifel darüber aussprechen hören von Physikern und Laien, ob die Anschauungen, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, der Wirklichkeit entsprächen. Es meinten viele Personen, man höre durch die Interferenzröhren nicht die Octave des betreffenden Tones, sondern einen ganz anderen Ton. Ich selbst gestehe, dafs mir zuerst der Gedanke kam, es möchte hier durch einen ganz eigenthümlichen, vor der Hand nicht zu erklärenden Vorgang ein ganz anderer Ton erzeugt werden; ich glaubte nämlich anstatt der Octave einen Ton zu hören, der etwa um einen halben Ton höher war, als der Grundton. Ich überzeugte mich indessen von meinem Irrthum, indem ich die Töne, die ich im einen und anderen Falle hörte, leise mitsang und nun bemerkte, dafs in beiden Fällen derselbe Ton erklang, nur schwächer, wenn Interferenz stattfand, so dafs in diesem Falle die Octave deutlicher hervortrat.

deutet. Auch wenn Kork oder Quecksilber die reflectirende Substanz war, wandte ich damals diese Correction an; ich hatte nämlich die Röhrenwände immer mit Wasser besprengt, so dafs anzunehmen war, dafs der Wasserdampf in der Röhre das Maximum der Dichte besitze.

Eine ganz ähnliche Gehörstäuschung erreichte ich, indem ich eine Flasche mit dem Eigenton c_1 vor eine tönende Gabel c_1 hielt; dann tritt der Grundton voller hervor und die Octave verschwindet; zuerst aber schien mir dadurch die Tonhöhe um einen halben Ton zu sinken.

Es war mir möglich, diese Beobachtung, aufser an mir selbst, an mehreren Bekannten und Schülern anzustellen, und ich fand, dafs ein grofser Theil derselben — und zwar namentlich musikalisch gut begabte Personen — sich in gleicher Weise täuschten, wie mir diefs zuerst ergangen war. Forderte ich sie dann auf, den Ton in beiden Fällen, mit und ohne Flasche, mitzusingen, so überzeugten sich die meisten von ihrem Irrthum und gaben nur einen Unterschied des Klanges an wie *O* und *U*, — ein Unterschied, den auch wenig musikalische Ohren wahrzunehmen leicht im Stande sind.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dafs das unbefangene Ohr ein Schwächerwerden des Grundtones verbunden mit einem Hervortreten der Octave als ein Steigen um etwa einen halben Ton auffassen kann, und dafs man in diesem Falle erst einer gewissen Reflexion bedarf, um die richtige Bedeutung jener Klangänderung wahrzunehmen.

Als Ergebnifs der vorliegenden Untersuchung läfst sich Folgendes zusammenfassen:

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist in Röhren geringer, als im unbegränzten Raume und dabei abhängig:

1) von der inneren Oberfläche der Röhre,
2) von der Gröfse des Röhrenquerschnittes derart, dafs der Verlust an Schallgeschwindigkeit — wenigstens in engen Röhren — umgekehrt proportional dem Röhrendurchmesser ist.
3) von der Höhe der Töne derart, dafs sie geringer ist für tiefe, als für hohe Töne.

Dagegen entspricht die Schallgeschwindigkeit in Röhren nicht der von Kirchhoff berechneten Formel:

$$v = a\left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}\right),$$

weil der Verlust an Schallgeschwindigkeit nicht, wie es diese Formel verlangt, umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist. Es scheint vielmehr, als ob dieser Verlust umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ten Potenz der Schwingungszahl wäre.

Berlin, im Juni 1869.

IV. *Ueber die Brechungsindices und die Dispersion undurchsichtiger Körper; von W. Wernicke.*

Zur Auffindung der Brechungsindices von Körpern, welche in solcher Dicke, wie sie zur directen Bestimmung mittelst der prismatischen Ablenkung erforderlich ist, undurchsichtig erscheinen, hat man bisher verschiedene indirecte Methoden in Anwendung gebracht. Die in den meisten Fällen benutzte ist die Bestimmung des Winkels der stärksten Polarisation oder des ihm nahe liegenden Haupteinfallswinkels [1]) der Substanz, dessen Tangente man gleich dem Brechungsindex annimmt. Allein abgesehen von den Widersprüchen, auf welche die Vergleichung der nach dieser Methode bestimmten Brechungsexponenten der Metalle mit einer andern Bestimmungsweise führt, ist die Beobachtung des Polarisationswinkels sehr unsicher; selbst bei durchsichtigen Substanzen mit starker Brechung erhält man zuweilen Resultate, die schon in der ersten Decimale vom richtigen, durch die prismatische Ablenkung ermittelten, Werthe abweichen [2]). — Dieselbe Unsicherheit tritt in noch höherem Maafse bei dem von Wollaston benutzten Verfahren der Bestimmung der Brechung mittelst der totalen Reflexion ein; die meisten

1) *Haughton, Phil. Trans. CLIII*, 81 bis 125.
2) *Cf. de Sénarmont, Ann. de Chim., Ser. II, t. LXVIII, p.* 337.

undurchsichtigen Körper mit grofsem Brechungsvermögen liefern, mit der Hypotenusenfläche des Prisma's in Berührung gebracht, gar keinen bestimmten Gränzwinkel der totalen Reflexion. — Noch weniger anwendbar ist das von Arago benutzte Verfahren, mittelst dessen derselbe nach den Formeln von Poisson aus dem Verhältnifs der bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtmenge zu der durchgegangenen den Brechungsexponenten des Quecksilbers zu 5,829 bestimmt hat; wendet man diefs Verfahren auf Silber an, welches etwa 95 Proc. Licht reflectirt, so findet man den Brechungsindex = 71,8, während die Methode des Polarisationswinkels nur den Werth 4,8 liefert. — Eine vierte, in neuerer Zeit von Quincke[1]) ausgeführte Methode, zufolge welcher man die Geschwindigkeit des Lichtes im Metall durch die Fransenverschiebung bestimmt, welche zwei interferirende, ein directes und ein durch eine dünne Lamelle des Metalls gehendes, Lichtbündel hervorbringen, hat die Brechungsindices einiger Metalle in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln, aber im Gegensatz zu den Ergebnissen der Methode des Polarisationswinkels, kleiner als 1 geliefert. — Alle diese Methoden sind indefs höchstens anwendbar, um im günstigsten Falle eine annähernde Vorstellung von der Gröfse der mittleren Brechung zu geben; für die Bestimmung der Dispersion ist keine, auch nur zur Ermittelung von Näherungswerthen, geeignet.

In der vorliegenden Arbeit stelle ich eine Methode dar, welche die Bestimmung der Brechungsindices und der Dispersion einer grofsen Anzahl derjenigen Gruppe von Körpern gestattet, welche den Metallen im Grade der Undurchsichtigkeit am nächsten stehen, wie die Protoxyde, Oxyde, Superoxyde und die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der schweren Metalle. Die Methode beruht darauf, dafs sich die genannten Substanzen auf die eine oder andere Weise in gleichmäfsigen dünnen Schichten herstellen lassen,

1) Monatsber. d. Berl. Acad. 1863, S. 125.

welche mit der Dicke der Schicht variirende Interferenzfarben zeigen. Untersucht man diese Farben mit dem Spectroskop, so erhält man Spectra mit abwechselnd hellen und dunkeln Streifen, aus deren Anzahl und Lage sich die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz, also der Brechungsindex nicht nur *en bloc*, sondern auch für die verschiedenen Farben oder Fraunhofer'schen Linien ableiten läfst. Die Genauigkeit der Resultate, welche diese Methode liefert, hängt bei der ziemlichen Vollkommenheit der Herstellungsmethoden der dünnen Schichten fast nur von der Empfindlichkeit der Wage ab, welche zur Bestimmung der Dicke der Schichten jedem indirecten Verfahren vorzuziehen ist.

I.

Für die Bestimmung der Wellenlänge aus der Lage der Maxima oder Minima im Spectrum ist es zunächst nothwendig, die zwischen diesen Gröfsen bestehenden Gleichungen mit Rücksicht auf elliptische Polarisation und Absorption herzuleiten. Da sich die Interferenzstreifen im Spectrum am besten im reflectirten Lichte bei senkrechter Incidenz beobachten lassen, so stelle ich die vollständigen Formeln nur für diesen Fall auf.

Ist ε die Dicke der auf einem Metall befestigten dünnen Schicht der zu untersuchenden Substanz, so ist nach der Theorie der Farben dünner Blättchen die Intensität des bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtes:

$$I_r = \frac{(r+\varrho)^2 - 4r\varrho\sin^2 D}{(1+r\varrho)^2 - 4r\varrho\sin^2 D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

In diesem Ausdruck bedeuten r und ϱ die Amplituden des von der Schicht in Luft und von dem Metall in die Schicht reflectirten Lichtes, wenn die einfallende Lichtmenge $= 1$ gesetzt ist. r ist stets, ϱ nur dann positiv, wenn der Brechungsindex der Schicht zwischen denjenigen der beiden Gränzmedien, für gewöhnlich Luft und Metall, liegt; ϱ ist

negativ, wenn derselbe größer oder kleiner als jeder von beiden ist. Die Größe D ist $= \left(\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}\right)\frac{2\pi}{\lambda}$, worin λ die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz und δ_1 resp. δ_2 die Verzögerungen bezeichnen, welche das Licht bei der Reflexion an der Metallfläche, resp. der Reflexion und Brechung an der Gränzebene der Substanz und Luft erleidet.

Die Formel (1) setzt voraus, daſs die Substanz der dünnen Schicht vollkommen durchsichtig ist; um sie auch für solche Körper anwendbar zu machen, welche das Licht schon in geringer Dicke merklich absorbiren, muſs der Absorptionscoëfficient eingeführt werden. Bezeiche k die durch eine Schicht von der Dicke 1 durchgehende Lichtmenge, so ist nach dem von Herschel und Brewster angegebenen und seitdem von Bunsen, Roscoe und Anderen bestätigten Absorptionsgesetze die Quantität des aus einer Schicht von der Dicke ε austretenden Lichtes $= k^\varepsilon$. Berücksichtigt man bei der Ableitung der Formel (1), daſs die Amplitude bei jedem Hin- und Hergang des Lichtes durch die Schicht auf k^ε geschwächt wird, so erhält man für die reflectirte Lichtstärke den Ausdruck:

$$I_r = \frac{(r + \varrho k^\varepsilon)^2 - 4 r \varrho k^\varepsilon \sin^2 D}{(1 + r\varrho k^\varepsilon)^2 - 4 r \varrho k^\varepsilon \sin^2 D} \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Das erste Differential dieser Gröſse nach ε liefert als gemeinsame Bedingung für die Maxima und Minima der Lichtintensität die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} 0 = \sin^4 D \\ - \frac{16 r^2 \pi^2 (1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2 + r(1+\varrho^2 k^{2\varepsilon}) \left\{ r(1+\varrho^2 k^{2\varepsilon}) + \varrho(1+r^2)k^\varepsilon \right\} \lambda^2 . \log^2 k}{16 r^2 \pi^2 (1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2 + r^2 (1+\varrho^4 k^{2\varepsilon})^2 . \lambda^2 . \log^2 k} \sin^2 D \\ + \tfrac{1}{4} . \frac{\left\{ r(1+\varrho^2 k^{2\varepsilon}) + \varrho\,(1+r^2) k^{2\varepsilon} \right\}^2 , \lambda^2 . \log^2 k}{16 r^2 \pi^2 (1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2 + r^2 (1+\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2 . \log^2 . k}, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

aus welcher sich für die *Minima:*

$$\sin^2 D = \tfrac{1}{2}\left(\frac{1 + \alpha . \lambda^2 . \log^2 k + \sqrt{1 + \beta . \lambda^2 . \log^2 k}}{1 + \gamma . \lambda^2 . \log^2 k}\right) \quad . \quad . \quad (4).$$

ergiebt, worin die Quadratwurzel den positiven Werth hat und die Coëfficienten α, β, γ folgende sind:

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \frac{(1+\varrho^2 k^{2\varepsilon})\left(1+\frac{\varrho}{r}+\varrho r+\varrho^2 k^{2\varepsilon}\right)}{16\pi^2(1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}\\ \beta &= \frac{1-\frac{\varrho^2}{r^2}-r^2\varrho^2 k^{2\varepsilon}+\varrho^4 k^{4\varepsilon}}{16\pi^2(1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}\\ \gamma &= \frac{(1+\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}{16\pi^2(1-\varrho^2 k^{2\varepsilon})^2}.\end{aligned}\right\} \quad . \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) zeigen, dafs der Einflufs der Absorption nur dann ein merklicher ist, wenn der natürliche Logarithmus des Absorptionscoëfficienten k einen dem reciproken Werthe der Wellenlänge λ aequivalenten Werth hat. Für alle Körper, welche bei der Dicke von 4λ für Licht von der Wellenlänge λ noch merklich durchsichtig sind, verschwinden bei der Kleinheit der Coëfficienten α, β, γ in der Gleichung (4) die mit λ^2 multiplicirten Glieder fast völlig, und $\sin D$ erhält für die Minima der Lichtintensitäten die Werthe $+1$ und -1, d. h. es wird das Argument D oder $\left(\varepsilon+\frac{\delta_1-\delta^2}{2}\right).\frac{2\pi}{\lambda}$ gleich einem beliebigen Vielfachen von π; mithin

$$\varepsilon+\frac{\delta_1-\delta_2}{2}=m.\frac{\lambda}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo m jede ganze positive Zahl seyn kann. Die Gröfsen δ_1 und δ_2 sind experimentell vermittelst der Formeln, welche die Theorie der elliptischen Polarisation liefert, nicht mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen; wenn sie es aber auch wären, so müfste man dennoch, um einen möglichst genauen Werth von λ zu erhalten, nach folgendem Raisonnement beobachten. Seyen ε_1 und ε_2 zwei Werthe von ε, welche der Gleichung (6) genügen, und m_1 und m_2 die dazugehörigen von m, so liefert die Subtraction, da δ_1 und δ_2 in beiden Fällen dieselben bleiben,

$$\lambda=2.\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{m_2-m_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Nach dieser Formel sind die Unterschiede der Dicken ε_2 und ε_1 der Schicht, für welche die Minima der Lichtinten-

sitäten auftreten, der Wellenlänge proportional, was sich durch die Beobachtungen verificiren läfst.

Die Beobachtungen werden nun in folgender Weise angestellt. Hat man nach irgend einer der unten angegebenen Methoden eine dünne Schicht des zu untersuchenden Körpers hergestellt und betrachtet dieselbe im reflectirten Licht durch das Spectroskop, so erscheint anfangs das Sonnenspectrum unverändert im Gesichtsfelde; wenn die Schicht jedoch schon eine gewisse Dicke erreicht hat, so erscheint zuerst ein dunkler Streifen im brechbareren Ende, welcher bei wachsender Dicke der Schicht durch das Spectrum wandert nnd nach einer bestimmten Zeit an der ursprünglichen Stelle wieder zum Vorschein kommt. Läfst man die Dicke der Schicht noch weiter zunehmen, so treten allmählig zwei, drei und mehr dunkle Streifen an verschiedenen Stellen des Spectrums auf. Die Streifen nehmen an Schärfe zu und sind namentlich wenn mehr als drei zugleich vorhanden sind, zuweilen so schwarz, dafs man directes Sonnenlicht anwenden mufs, um die darunter liegenden Fraunhofer'schen Linien zu erkennen; im Allgemeinen genügt Wolkenlicht, um ihre Lage im Spectrum festzustellen. Will man nun die Wellenlänge des Lichts in der Substanz für irgend eine Fraunhofer'sche Linie bestimmen, so läfst man die Schicht so stark werden, dafs ein dunkler Minimalstreifen an dieser Stelle zum Vorschein kommt, tarirt die Schicht mit ihrem Träger auf einer für kleine Belastungen möglichst empfindlichen Waage, und verstärkt sie alsdann so lange bis der Streifen zum 2., 3. oder 4. usw. Male an derselben Stelle des Spectrums erscheint. Die Gewichtszunahmen geben die Gröfsen $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_4 - \varepsilon_1$ usw., und die Differenzen $m_2 - m_1$ haben für diese Fälle die Werthe 1, 2, 3. Bei einiger Erfahrung hält es nicht schwer, die Zunahme der Schichten durch die Zeit zu bestimmen und auf diese Weise im Voràus den Moment zu erhalten, in welchem die Minima wieder an derselben Stelle im Spectrum zum Vorschein kommen.

Ist p die durch die Waage bestimmte Gewichtszunahme

der Schicht, nachdem ein Minimum m Mal eine bestimmte Fraunhofer'sche Linie passirt hat, s das specifische Gewicht, o die Oberfläche der Schicht, so ist der Brechungsindex der Substanz für die betreffende Linie

$$n_a = \frac{m \cdot s \cdot o \cdot l_a}{2p} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8),$$

wenn l_a die Wellenlänge des Lichts in Luft für jene Linie bezeichnet.

II.

Zur Erzeugung der dünnen Schichten bieten sich bei verschiedenen Substanzen oft mehrere Methoden dar; dieselben sind jedoch nicht immer für die Herstellung guter Interferenzschichten brauchbar. Durch Erhitzen von Eisen an der Luft erhält man z. B. sehr dünne Schichten von Eisenoxyduloxyd, einem Körper, welcher auf electrolytischem Wege dargestellt, deutliche Interferenzspectra und schöne Farben liefert. Versucht man jedoch die dünne, nur die erste matte Farbenreihe zeigenden, durch Erwärmen des Eisens erhaltenen Schichten durch weiteres Erhitzen zu verstärken, so bekommt man weder die schönen Farben der zweiten Reihe, noch überhaupt Interferenzstreifen im Spectroskop. Der Grund hiervon ist leicht nachzuweisen; die durch Erhitzen erhaltenen Schichten sind nur an der Oberfläche reines Oxyduloxyd, im Innern erhalten sie weniger Sauerstoff; von einem Körper aber, welcher von der Oberfläche aus nach dem Innern zu continuirlich seinen Brechungsindex ändert, kann man die in Rede stehenden Interferenzerscheinungen nicht erwarten.

Die besten Interferenzschichten erhält man durch passende Einwirkung chemischer Agentien auf dünne Metallschichten, oder durch Electrolyse. Ich habe nach beiden Methoden zahlreiche Interferenzschichten hergestellt, beschränke mich aber hier auf die letztere, welche namentlich für die Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle geeignet ist.

Nobili (Pogg. Ann. Bd. X) hat eine grofse Anzahl von

Flüssigkeiten beschrieben, deren Electrolyse farbige Ringe auf Platten von Gold, Platin und anderen Metallen liefert; allein dieselben sind für die Darstellung von Interferenzschichten nicht zu verwerthen. Es läfst sich nämlich leicht nachweisen, dafs die Ringe, welche er an positiven Polplatten von Silber, Kupfer, Zink, Wismuth erhielt, aus den Sauerstoffverbindungen dieser Metalle bestehen und durch Oxydation der Platten durch den electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff erzeugt sind, von der Substanz des angewandten Electrolyten aber gar nichts enthalten. Hätte Nobili statt der verschiedenen Lösungen verdünnte Schwefelsäure oder Alkalilösung genommen, so würde er bei entsprechender Stromstärke dieselben Ringe erhalten haben. Nur die wenigen Niederschläge, welche er auf Gold oder Platin erhielt, machen hiervon eine Ausnahme. — Ich stelle im Folgenden die Methoden dar, wie man die für die optischen Untersuchungen brauchbaren Interferenzschichten am zweckmäfsigsten erhält und wie man ihre optischen Constanten und ihr specifisches Gewicht bestimmt.

1. Kupferoxydul.

Zur Herstellung der Interferenzschichten dieses Körpers kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. In beiden Fällen dient als Zersetzungsflüssigkeit eine Auflösung von 30^{gr} Natronhydrat, 60^{gr} Seignette Salz und 25^{gr} Kupfervitriol in 500 CC. Wasser. Wendet man als Kathode ein, etwa 1 Quadratdecimeter grofses dünnes Platinblech und als Anode zwei [1]) in der Entfernung von 2 Centimetern auf beiden Seiten vom Mittelpunkte des Bleches abstehende Kupferspitzen (jede von einigen Quadratmillimetern Ober-

1) Ich mufs hier bemerken, dafs die Gesetze der Stromvertheilung in festen Leitern für diese und ähnliche Flüssigkeiten gar nicht anwendbar sind; der Einflufs der Polarisation ist ein so überwiegender, dafs selbst bei Anwendung einer Spitze beide Seiten der Kathode sich fast gleichmäfsig färben. Es ist diefs um so mehr der Fall, je schwächer die Stromstärke ist und je langsamer die Zersetzung vor sich geht.

fläche), so wird durch den Strom eines kleinen [1]) Bunsen'schen Elements nur so viel Wasserstoff auf dem Platinblech verdichtet, dafs derselbe das Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren vermag. Man kann anfangs die Oberfläche der Anode etwas gröfser nehmen, weil der erste Niederschlag langsamer erfolgt; später verkleinert man die Anode bis zur angegebenen Gröfse, um sicher zu seyn, dafs kein metallisches Kupfer neben dem Oxydul reducirt wird. Nimmt man die Anode zu grofs, so erhält man zwar anfangs reines Oxydul, später aber reducirt der dichter auftretende Wasserstoff das Oxyd ganz oder theilweise zu Metall. Die Gränze beider Processe ist jedoch eine ziemlich weite, und aufserdem lassen sich auch die geringsten Spuren metallischen Kupfers durch aufgelegtes Jod erkennen, welches das Oxydul völlig unverändert läfst, während es das Metall sofort in Jodür verwandelt.

War die Oberfläche des Platins hinreichend rein (die Reinigung geschieht am besten durch Reiben mit Leinwand unter Sodalösung und dadurch, dafs man die Platte einige Zeit als Kathode in einer Alkalilösung electrolytisch mit Wasserstoff bedeckt), so erscheinen die Farben bald in der Reihenfolge: gelb, braun, purpur, blau usw. [2]) und wiederholen sich innerhalb einiger Stunden drei bis vier mal ziemlich unverändert; bei weiter zunehmender Dicke wechseln nur blafsgrün und blafsroth, welche nach etwa 5 bis 6 Stunden in einander übergehen und ein dem metallischen Kupfer täuschend ähnliches blasses Braunroth bilden. Betrachtet man die Schicht alsdann mit dem Spectroskop, so zeigen sich zwischen den Fraunhofer'schen Linien *F* und *B* vier

1) Der Widerstand der alkalischen Kupferlösung ist so bedeutend, dafs ein Stückchen Kupfer oder Zinkdraht dieselbe Wirkung liefern, wie ein grofses Daniell'sches Element, wenn man in beiden Fällen gleiche Erregungsflüssigkeiten anwendet.

2) Alle untersuchten Substanzen zeigen zuerst die Farben der Newton'schen Ringe im durchgehenden Licht, wenn die Reflexion von einem Metall stattfindet.

dunkle Streifen. Man kann indefs die Schicht mehr als doppelt so stark werden lassen und alsdann in dem genannten Intervalle 8 bis 9 Minimalstreifen erhalten. Ein solches Spectrum ist wegen der Begränzung der dunklen Streifen durch die starken Lichtintensitäten der Maxima weit brillanter als ein gewöhnliches Absorptionsspectrum. Am prächtigsten wird das Spectrum sowohl wie die Farben, wenn die Reflexion von Silber stattfindet; man benutzt für diesen Zweck als Träger der Schicht am besten dünn versilbertes Glas, welches hinreichend gut leitet und überdiefs die Untersuchung der Schichten im durchgehenden Lichte ermöglicht.

Die Befreiung der Oberfläche des Platins von Verunreinigungen, welche der Bildung einer gleichförmigen Schicht besonders hinderlich sind, gelingt am leichtesten, wenn man dieselbe mittelst einer *alkalischen* Kupferlösung vorher verkupfert. Statt des Platins wendet man ferner mit Vortheil gewöhnliches Stanniol an, das man vor der Verkupferung nur oberflächlich durch Anhauchen und Putzen mit einem mit wenig Schlämmkreide bestäubten Leinwandballen reinigt. Das Verkupfern des Stanniols geschieht durch den Strom eines schwach geladenen Bunsen'schen Elementes in einer alkalischen Kupferlösung; das Stanniolblatt bedeckt sich gleichmäfsig mit einem glänzenden Kupferüberzuge und mit verdichtetem Wasserstoff, welcher, zugleich mit dem Kupfer niedergeschlagen, weit besser an der Platte haftet als ohne dieses, d. h. wenn man das Stanniol in Natronlösung durch den Strom mit Wasserstoff bedecken würde. Nach 10 bis 15 Minuten unterbricht man den Strom und hängt das verkupferte Stanniol sogleich, ohne abzuspülen, in die oben beschriebene Kupferlösung. Die Reduction durch den an der Platte haftenden Wasserstoff beginnt bald; das Kupfer färbt sich allmählich schön goldgelb, roth, blau, fast weifs, grünlich gelb und wieder goldgelb. Die Zeit, während welcher sich diese Farben entwickeln, beträgt etwa 50 Minuten; die Entwickelung schreitet zwar langsam noch weiter fort; man unterbricht sie aber am besten bei dem zweiten

Goldgelb, wo im Spectroskop ein Minimum in der Nähe der Linie *F* erscheint, und bedeckt die Platte lieber, wenn man sogleich stärkere Schichten haben will, von neuem mit Wasserstoff. Hierzu wendet man am besten eine Natronlösung vom spec. Gew. 1,035 an, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist; ist die Lauge oder der Strom zu stark, so kann das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt werden. Bei den angegebenen Daten genügen 10 Minuten, um die Kupferoxydulschicht mit einer Wasserstoffschicht zu bedecken, welche innerhalb einer Stunde aus der Kupferlösung eine Schicht Oxydul von der Dicke einer halben Wellenlänge reducirt.

Diefs Verfahren kann nebenbei als bequemer Vorlesungsversuch dienen, um den an der Oberfläche eines Metalls verdichteten Wasserstoff sichtbar zu machen, und die Menge desselben quantitativ zu bestimmen.

Zur Ausmittelung des specifischen Gewichts des Kupferoxyduls wurde das absolute Gewicht sowie der Gewichtsverlust eines Platinbleches im Wasser durch mehrfache Versuche bestimmt, und dasselbe alsdann mit einer (durch 12 bis 36stündige Einwirkung des Stroms erhaltenen) stärkeren Oxydulschicht überzogen. Wenn die Schicht undurchsichtig wird, so geht die Kupferfarbe in ein dunkles Violet über; die geringsten Spuren von metallischem Kupfer, welche in Folge eines zu starken Stromes etwa beigemengt seyn könnten, würden das schöne Violet in ein häfsliches Schwarzbraun verändern. Hat die Schicht die gewünschte Dicke erreicht, so wird das absolute Gewicht und der Gewichtsverlust der ganzen Platte bestimmt. Aus vier, mit Schichten von verschiedener Dicke angestellten und in ihren Resultaten fast völlig übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit des Kupferoxyduls (bei 15° C.)

$$s = 5,975.$$

Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein rechteckiges Stanniolblatt mit den Seiten 10,72 und 7,76 Centim. verkupfert und dann auf demselben eine gleichmäfsige Schicht von Kupferoxydul befestigt.

Die Gewichtszunahme betrug, nachdem der Minimalstreifen 11 mal durch die Linie *F* gegangen war, 0,08975^{gr} und nach 7 maligem Durchgange des Streifens durch die Linie *C*, 0,08970^{gr}. Aus diesen Zahlen berechnen sich mit Zugrundelegung der Gleichungen (8) und (9) und der Fraunhofer'schen Zahlen für die Wellenlängen jener Linien in Luft die Brechungsexponenten für *F* und *C* zu 2,963 und 2,558.

Ein zweites rechteckiges Stanniolblatt, dessen Gesammtoberfläche 18230 Quadratmillimeter betrug, lieferte für die Linien *E* und *D* nach 9 maligem resp. 6 maligem Durchgange des Minimalstreifens berechnet, für die Brechungsindices jener Linien die Zahlen 2,816 und 2,705.

Eine dritte Platte von 21946 Quadratmillimeter Fläche gab für *B* den Werth 2,534, so dafs die Brechungsindices des Kupferoxyduls (Cu_2O) die folgenden sind

Fraunhofer'sche Linie	Brechungsindex
B	= 2,534
C	2,558
D	2,705
E	2,816
F	2,963.

Die Brechung wie die Dispersion des Kupferoxyduls ist demnach, wenn man von den zweifelhaften Bestimmungen der Brechungsexponenten der Metalle absieht, die gröfste, welche bis jetzt bei einem festen Körper beobachtet ist.

2. Bleisuperoxydhydrat.

Bekanntlich erhält man durch electrolytische Zersetzung einer Lösung von Bleioxyd-Kali am positiven Pole eine Reihe von Farben, welche gewöhnlich zur Darstellung der Nobili'schen Ringe benutzt werden. Die zu diesem Zweck dienende Lösung bereitet man durch Kochen von Bleiglätte mit starker Alkalilauge. Da indefs auf diese Weise verhältnifsmäfsig wenig Blei in Lösung geht und überdiefs das Arbeiten mit den stark alkalischen Flüssigkeiten Uebelstände mit sich führt, so stellt man bequemer und zweckmäfsiger die Lösung auf folgende Weise dar. 50 Grm. essigsaures

Blei werden, in Wasser gelöst, in eine aus 50 Gr. Weinstein und 35 Grm. Natronhydrat bereitete Auflösung unter Umrühren gegossen, und nach dem Verschwinden des entstandenen Niederschlages bis zu 500 CC. mit Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit giebt auch dann noch gute Resultate, wenn bereits durch den electrolytischen Procefs drei Viertel des Blei's ausgefällt ist.

Als positive Electrode habe ich stets ein etwa 1 Quadratdecimeter grofses Platinblech benutzt, was für Messungen vorzuziehen ist, da andere Metalle durch den activen Sauerstoff oxydirt werden können; den negativen Pol bilden zwei kleinere, symmetrisch zu beiden Seiten des Platinbleches in gleichen Entfernungen mit den Rändern stark abwärts gebogene, Platten von Blei oder Platin; diefs System läfst sich nach Isolirung der Zuleitungsdrähte leicht so reguliren, dafs die positive Platinplatte gleichmäfsig gefärbt wird. Bei diesen Dimensionen des Apparates genügt ein kleines schwach geladenes Bunsen'sches Element zur Erzeugung der Schichten.

Der die Interferenzfarben gebende Körper scheint allgemein für Bleisuperoxyd gehalten worden zu seyn; allein das weit geringere specifische Gewicht (die Angaben der Dichtigkeit von $Pb\,O_2$ variiren zwischen 8,903 und 8,933), das ich übereinstimmend aus mehreren Versuchen fand, veranlafsten mich, denselben näher zu untersuchen. Es ergab sich, dafs die farbigen Schichten auf der positiven Polplatte, was für Lösungen man auch anwendet, niemals $Pb\,O_2$ sind, sondern ein Hydroxyd von bestimmter Zusammensetzung, welches sein Wasser erst in höherer Temperatur und nur schwierig vollständig verliert, ohne dafs zugleich etwas Sauerstoff entweicht. In dickerer Schicht bildet es einen compacten, glänzend blauschwarzen Körper, welcher fest am Platinbleche haftet und gar nicht hygroskopisch ist, so dafs sich sein specifisches Gewicht leicht bestimmen läfst. Als Mittel aus drei in ihren Resultaten sehr wenig abweichenden Bestimmungen ergab sich die Dichtigkeit des Bleisuperoxydhydrats

$$s = 6{,}169,$$

also eine Zahl, die von dem specifischen Gewicht des wasserfreien Bleisuperoxyds sehr verschieden ist.

Für die Untersuchung der Brechung und Dispersion ist es zweckmäfsig, das Spectroskop vor dem mit parallelen Glaswände versehenen Zersetzungsapparat aufzustellen; man kann auf diese Weise, da die Flüssigkeit farblos ist, das Wandern der Interferenzstreifen im Spectrum beobachten und im geeigneten Zeitmoment den Strom unterbrechen. Die Farben bilden sich weit schneller als beim Kupferoxydul; man regulirt die Stromstärke so, dafs die Schichten innerhalb 7 bis 10 Minuten oder noch längerer Zeit um eine halbe Wellenlänge zunehmen. Bei zu schnellem Wachsen wird die Schicht bei gröfserer Dicke spröde und die Farben haben nicht ihre volle Reinheit.

Während beim Kupferoxydul noch für Licht von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie F die Minimalstreifen deutlich beobachtet werden können, so ist diefs beim Bleisuperoxydhydrat schon nicht mehr für die Linie E der Fall; im ganzen brechbareren Theile des Spectrums ist keine Spur von Interferenzstreifen zu bemerken, während dieselben im gelben und noch mehr im rothen Theile mit grofser Schärfe auftreten. Man mufs daraus schliefsen, dafs der Körper selbst in Schichten von der Dicke einer oder mehrerer Wellenlängen nur für gelbe und rothe Strahlen durchsichtig ist.

Zur Bestimmung des Brechungsindex für die Linie D wurde ein dünnes Platinblech von der Gesammtoberfläche 13570 Quadratmillimeter in den Zersetzungsapparat gebracht, und nachdem dasselbe vorher tarirt war, ein 15 maliger Durchgang eines Minimalstreifens durch jene Linie beobachtet. Die Gewichtszunahme dieser 15 halbe Wellenlängen starken Schicht betrug 0,1660 Mgr.; demnach ist der Brechungsindex zufolge der Formel (9)

$$n_D = \frac{15 \,.\, 13570 \,.\, 6{,}169 \,.\, 0{,}0005888}{2 \,.\, 0{,}1660} = 2{,}229.$$

Für die Linie C ergab eine ähnliche Beobachtung den Werth $n(C) = 2{,}010$. — Hat die Schicht eine Dicke von

24 halben Wellenlängen (D) erreicht, so erscheinen von D ab im rothen Theile des Spectrums sechs Minimalstreifen, deren letzter fast genau mit der Linie B zusammenfällt. Während ein Minimum von D nach B wandert, nimmt die Dicke der Schicht um etwa $\frac{1}{4}\lambda(D)$ zu, so dafs 19 Wellenlängen $\lambda(B) = 23{,}5\ \lambda(D)$ sind. Hieraus bestimmt sich $n(B) = 1{,}802$. Die letztere Betrachtung kann als Controlle der directen Bestimmung durch die Wägung dienen.

Die Zahlen
$$n(D) = 2{,}229$$
$$n(C) = 2{,}010$$
$$n(B) = 1{,}802$$
zeigen, dafs zwar die Brechung beim Bleisuperoxydhydrat geringer, die Dispersion aber noch etwas bedeutender als beim Kupferoxydul ist.

3. Mangansuperoxydhydrat.

Die Interferenzschichten dieses Körpers werden am besten durch Electrolyse sehr verdünnter neutraler Lösungen von Manganoxydulsalzen erhalten; 12 Grm. Chlormangan mit 8 Grm. essigsaurem Salz in 500 CC. Wasser gelöst, liefern eine Flüssigkeit, welche, selbst wenn schon ein grofser Theil des Mangans durch den electrolytischen Procefs ausgeschieden ist, noch immer gute Resultate giebt. Concentrirte Lösungen sind gar nicht anwendbar; auch die Flüssigkeiten, welche Nobili (diese Ann. Bd. X) und Böttger (Bd. L) für die Darstellung der Farbenringe benutzt haben, sind noch zu concentrirt. Man nimmt als Stromerreger ein schwach geladenes Element und den beim Bleisuperoxydhydrat beschriebenen Zersetzungsapparat; da die Flüssigkeit farblos ist, kann man das Fortrücken der Interferenzstreifen während der Operation durch das Spectroskop beobachten. Man richtet die Stromstärke am besten so ein, dafs die Schicht innerhalb 15 bis 30 Minuten um eine halbe Wellenlänge wächst; bei zu schnellem Wachsen wird die in gröfserer Dicke glänzend blauschwarz erscheinende Schicht sehr spröde und bekommt durch Temperaturveränderung, namentlich beim Abspülen mit kaltem Wasser, leicht Risse.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts habe ich Schichten von mehr als 100 Wellenlängen Dicke und dem absol. Gew. von ungefähr 0,5 Grm. hergestellt; aus zwei übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit bei 13° C.

$$s = 2{,}542.$$

Der Körper ist nicht $Mn\,O_2$, sondern, wie alle Körper dieser Gruppe, ein Hydrat, welches auch unter der Luftpumpe sein Wasser nicht verliert. Er ist für grüne und blaue Strahlen nur in ganz dünnen Schichten von 1 bis 2 Wellenlängen noch durchsichtig, so dafs man Minimalstreifen in E und F bemerken kann; bei gröfserer Dicke treten dieselben nur im Gelb und Roth auf. Das Minimum in F ist jedoch schon so breit und verwaschen, dafs sich daraus die Wellenlänge mit dem einfachen Spectroskop ohne Anwendung photometrischer Hülfsmittel nicht sicher bestimmen läfst. Für die Linien E, D, C habe ich nach den im Vorigen beschriebenen Methoden die Werthe

$$n(E) = 1{,}944$$
$$n(D) = 1{,}862$$
$$n(C) = 1{,}801$$

erhalten.

III. Allgemeine Folgerungen.

Aufser den im Vorigen genauer beschriebenen Körpern habe ich noch eine ganze Anzahl Interferenzschichten auf electrolytischem und chemischem Wege hergestellt, welche sich gleich den beschriebenen durch eine ungewöhnlich starke Dispersion auszeichnen. Die Untersuchung dieser Körper hat ergeben, dafs allen Körpern von starker Dispersion optische Eigenschaften gemeinsam sind, welche für die Theorie des Lichtes von Interesse zu seyn scheinen.

Man weifs aus der Erfahrung, dafs Dispersion und Absorption mit einander in Beziehung stehen, und Cauchy hat in seinem *Mémoire sur la dispersion de la lumière* eine Gleichung aufgestellt, in welcher diese Beziehungen *implicite* enthalten sind. Die Discussion dieser Gleichung, deren

eine Seite eine unendliche Reihe ist, bietet Schwierigkeiten dar; man (Cauchy, *Mém. sur la disp.* und Christoffel, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 27 bis 45) hat sich damit begnügt, die beiden ersten Glieder der Reihe beizubehalten und die übrigen fortzulassen. Diefs würde, wie Hr. Christoffel gezeigt hat, gestattet seyn, wenn in jedem Falle die Wirkungssphäre im Vergleich zur Wellenlänge verschwindend klein wäre. Dafs letztere Annahme indefs nicht zulässig ist, zeigt die Discussion der verstümmelten Gleichung, welche ergiebt, dafs jedes Spectrum im violetten Ende durch einen sichtbaren Strahl von bestimmter Brechbarkeit begränzt ist. Diefs Resultat ist ein physikalisches Absurdum, da es die Existenz von Körpern voraussetzt, welche unter beliebigem Einfallswinkel einen sichtbaren Strahl total reflectiren oder denselben schon an der Oberfläche vollständig absorbiren. Was an jener Gränze im brechbareren Ende des Spectrums in Wirklichkeit stattfindet, darüber kann die aus der abgebrochenen Reihe hergeleitete Dispersionsformel, auch wenn sie für grofse Wellenlängen richtig ist, keinen Aufschlufs gewähren.

Während diese Gränze bei Substanzen von schwacher Dispersion sehr weit im Ultra-Violet liegen würde, tritt sie bei den von mir untersuchten Körpern zuweilen schon im Grün auf. Bei keinem einzigen Körper dieser Gruppe lassen sich auch nur Spuren von Interferenzen im Violet beobachten. Der Grund dieser Erscheinung könnte in einer starken Reflexion dieser Strahlen an der Oberfläche oder in einer starken Absorption im Innern gesucht werden; es hat sich gezeigt, dafs letzteres die überwiegende Ursache der fehlenden Interferenzstreifen ist. Denn stets verschwinden dieselben mit wachsender Dicke allmählig vom violetten nach dem rothen Ende des Spectrums hin und sind sehr bald nur noch im Gelb und Roth vorhanden. *Die Absorption nimmt daher mit abnehmender Wellenlänge zu, und zwar von einer gewissen, für jeden Körper besonderen, Stelle im Spectrum continuirlich* und so schnell, dafs jenseits derselben kein Strahl eine Schicht von der Dicke einer halben Wellenlänge zu durchdringen vermag.

Im durchgehenden Lichte erscheinen daher hinreichend starke Schichten der Körper von hervorragender Dispersion immer gelbroth oder roth; ich habe vergeblich eine Substanz dieser Art gesucht, der mit grünem, blauem oder violetten Lichte durchsichtig wäre.

Um etwaigen Einwänden durch Anführung scheinbarer Ausnahmen gegen diese Thatsache von vornherein zu begegnen, mufs ich hier Folgendes bemerken. Man kann auf verschiedene Weise dünne Schichten herstellen, welche das Licht stark absorbiren und mit anderem als gelbem oder rothem Lichte durchsichtig sind; solche Schichten sind indefs, gleich wie ein mit Rufs überzogenes Glas, nicht als Körper, sondern als zusammenhangslose Apparate einzelner Massentheilchen zu betrachten, und können nur in dem Falle als Ausnahmen aufgeführt werden, wenn es überhaupt gelingt, Brechung und Dispersion an ihnen nachzuweisen. Läfst man beispielsweise Chlor, Brom, Jod, Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff auf dünne Silberschichten wirken, so erhält man bei passend regulirter Einwirkung Schichten von Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber, welche im Vergleich zu den Metallen und selbst zu den beschriebenen Metalloxyden sehr durchsichtig sind und schöne Interferenzstreifen im Spectroskope zeigen. Uebersteigt indefs die Intensität oder Dauer der Einwirkung jener Agentien eine gewisse Gränze, so wird die Structur der Schichten zerstört; dieselben sind alsdann als Aggregate von vielen Körpertheilchen (in manchen Fällen mikropischen Krystallen) zu betrachten, obwohl sie dem Auge als cohärente Massen erscheinen; sie sind undurchsichtiger als das Metall selbst und zeigen im Spectroskop keine Spur mehr von Interferenzstreifen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der auf electrolytischem Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle hat sich Folgendes ergeben: *Die am positiven Pole durch den Strom abgeschiedenen Verbindungen sind nicht*, wie bisher allgemein angenommen worden ist [1]), *Superoxyde*, *sondern bestimmte Hydrate derselben*,

1) Vergl. Wöhler, Ueber das Verhalten einiger Metalle im el. Strom. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. u. der G. Unv. zu Gött. 1868. No. 8.

welche ihr Wasser auch unter der Luftpumpe nicht verlieren. Ich glaube diesen Satz als allgemein hinstellen zu können, da ich ihn für die verschiedensten Metalle, nämlich Blei, Mangan, Kobalt, Wismuth und Antimon bestätigt gefunden habe. — *Die am negativen Pole abgeschiedenen Oxyde und Suboxyde sind dagegen stets wasserfrei*, wie aus der Untersuchung des electrolytisch dargestellten Kupfer-, Wismuth-, Antimonoxydul und Eisenoxyduloxyd geschlossen werden muſs.

Berlin, im October 1869.

V. *Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvin; von H. Knoblauch.*

(Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle am 23. October 1869).

Es ist bekannt, daſs von Melloni die Entdeckung gemacht worden ist, daſs *reines klares Steinsalz jeder Art von Wärmestrahlen den Durchlaſs in gleichem Verhältniſs gestatte*, und daſs er nicht allein in langen Reihen vielseitigster mustergültiger Versuche diese Thatsache erwiesen, sondern auch in eingehender Weise das richtige Verfahren denjenigen bezeichnet hat, welchen es bei ihrer Art zu experimentiren nicht gelungen war, diese Erscheinung wahrzunehmen.

Als nichts desto weniger immer aufs Neue Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit jenes Satzes auftauchten, denen ich selbst mich glaubte anschlieſsen zu müssen, ist von mir die ersinnlichste Sorgfalt darauf verwandt worden, über den wahren Vorgang ins Klare zu kommen [1]).

Die Verschiedenheit der dem Steinsalz zur Durchstrah-

1) Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch polirtes, mattes und beruſstes Steinsalz, und über die Diffusion der Wärmestrahlen; in welcher Abhandlung auch die betreffende Literatur vollständig mitgetheilt ist; Pogg. Ann. 1863, Bd. CXX, S. 177 bis 286.

lung dargebotenen Wärme erstreckte sich von den dunklen Strahlen einer Quelle von etwa 100° C., welche nur eine einzige Wärmeart aussendet [1]), bis zu den, in der Glühhitze zahllos mannigfaltigen Strahlen der Sonne [2]). Einzelne, von einer complicirten Wärmequelle ausgehende, Strahlengruppen wurden durch Zurückwerfung von verschiedenartigen diffus reflectirenden Flächen [3]) oder mittelst Durchstrahlung durch ungleichartige diathermane Platten [4]) oder durch Brechung [5]) von einander geschieden.

Immer zeigten sie alle eine verhältnifsmäfsig gleich gute Durchstrahlung durch das Steinsalz.

Die weitere Prüfung wies nach, wie die, durch die Masse des Steinsalzes hindurchgestrahlte Wärme noch ganz so beschaffen sey, wie vor dem Eintritt in dieselbe [6]), während bei jeder andern bis dahin untersuchten Substanz weder die Durchstrahlung eine gleichmäfsige, noch die Zusammensetzung der Wärmestrahlen nach dem Durchgange durch dieselbe eine ungeänderte war.

Endlich wurde auch eine Anzahl neuer Beispiele vorgeführt, bei denen unter Umständen eine ungleiche Durchstrahlung verschiedener Wärme durch Steinsalz auftritt.

Das Gesammtergebnifs war — meiner eigenen ursprünglichen Ansicht entgegen — dafs *der Melloni'sche Satz in seiner ganzen Ausdehnung sich an der Erfahrung bewährte* [7]).

Die allseitige Betrachtung der betreffenden Vorgänge aber hat keinerlei Unklarheit in irgend einem Falle zurückgelassen, wie insonderheit auch die Anomalien, auf welche andere Beobachter sich berufen, aus der Berücksichtigung fremder Bestandtheile oder eigenthümlicher Beschaffenheit

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 189 bis 192.
2) Ebendaselbst, S. 189 bis 192.
3) Ebendaselbst, S. 180 bis 186.
4) Ebendaselbst, S. 186 bis 189.
5) Ebendaselbst, S. 192 bis 195.
6) Ebendaselbst, S. 206, 207, 276, 277.
7) Ebendaselbst, S. 191, 192, 283.

der Oberfläche des Steinsalzes oder ungeeigneter Strahlenrichtung sich verstehen lassen[1]).

Weder gegen die damals angestellten Versuche noch gegen die daraus gezogenen Schlüsse sind bisher von irgend welcher Seite Einwendungen erhoben worden, ja Hr. Magnus, welcher sich speciell mit derartigen Untersuchungen beschäftigte, hat denselben sogar neue Belege hinzugefügt, aus denen auch er schlofs, dafs *das Steinsalz die Wärme der verschiedenen Quellen in gleichem Maafse hindurchlasse*[2]).

Um so auffallender ist es, dafs derselbe Physiker ein Jahr später an der nämlichen Stelle versichert, Melloni und ich hätten die gleiche Durchstrahlung verschiedenartiger Wärme durch Steinsalz mit Unrecht behauptet[3]); ja dafs er, so ausgedehnten und mit solcher Peinlichkeit angestellten, erörterten und beschriebenen Versuchen gegenüber, jene öffentliche Versicherung vor der Berliner Akademie nicht einmal durch die Mittheilung seiner Beobachtungen und Messungen und die nähere Beschreibung seiner Untersuchungen begründet, einen solchen Nachweis auch nach mehr als vier Monaten bis jetzt nicht geliefert hat. Hr. Magnus sagt in seiner kurzen Notiz nur: »das Steinsalz absorbirt die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in grofser Menge und stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten«, und fügt alsdann zu weiterer Erläuterung hinzu: »die grofse Diathermasie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dafs es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und *folglich* auch nur diese eine absorbirt, und dafs fast alle andern Körper bei der Temperatur von 150° C. Wärme aussenden, die nur einen kleinen Antheil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet«.

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 184 bis 186, 189, 190, 238 bis 252, 268 bis 283.

2) Monatsber. der Berl. Akademie 14. Mai 1868, S. 308, 309. Pogg. Annal. Bd. CXXXIV, S. 303, 304.

3) Monatsber. d. Berl. Akademie 17. Juni 1869, S. 482. Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 334.

Wenn Hr. Magnus daraus, dafs das Steinsalz bei 150° nur eine einzige Wärmeart aussendet, schliefst, dafs es auch nur diese eine absorbirt, ein Schlufs, welcher bisher noch für keinen festen oder flüssigen Körper empirisch begründet ist, so erscheint es nicht unmöglich, dafs er sich, überzeugt von der Allgemeingültigkeit einer bisher nur für Gase thatsächlich erwiesenen Theorie, bei dem Durchstrahlungsversuch durch Steinsalz in diesem Sinne getäuscht habe.

Bei solcher Sachlage habe ich es im Interesse dieser, für die Lehre von der strahlenden Wärme nicht unwichtigen Frage für nöthig gehalten, meinen früheren Versuchen über die Durchstrahlung der vom erhitzten Steinsalz und andern heifsen Körpern [1]) ausgehenden Wärmestrahlen durch *Steinsalz* neue hinzuzufügen.

Die grofse Analogie, welche nach neueren Erfahrungen der *Sylvin* in seinem Verhalten gegen die strahlende Wärme mit dem Steinsalz darbietet [2]), bestimmte mich, gleichzeitig auch diese Substanz der betreffenden Prüfung zu unterwerfen. Es kam darauf an zu entscheiden, *ob die genannten beiden Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur* (denn nur auf diese bezieht sich der aufgestellte Satz) *die vom Steinsalz und Sylvin* (bei etwa 150° C.) *ausgestrahlte Wärme in gleichem oder ungleichem Verhältnifs hindurchlassen würden.*

Die Erwärmung dieser Körper geschah anfangs durch eine kleine, um 3 bis 4 Centimeter von ihnen entfernte Alkoholflamme, dann durch die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen'schen Gas-Brenners, welche derart durch Metallschirme verdeckt waren, dafs nur die Strahlen der erwärmten Krystalle (welche vollkommen dunkel blieben, z. B. mit dem Finger unbeschadet berührt werden konnten, während bei den oben gedachten Versuchen mit erhitztem Steinsalz auch höhere, bisweilen zum anfangenden Glühen gesteigerte Temperaturen nicht ausgeschlossen waren) zu einer etwa 45^{cm}, dann 37^{cm}

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 239 ff.

2) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 302 bis 304. Knoblauch, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 66 bis 70.

davon aufgestellten Thermosäule gelangten. Es wurden aufserdem alle, bereits wiederholentlich von mir bezeichneten Vorsichtsmaafsregeln angewandt, um jede störende Nebenwirkung fern zu halten und bei dem Einschalten einer Steinsalz- oder Sylvinplatte vor der Thermosäule hinter einem durchbrochenen Schirm eine einfache Durchstrahlung dieser Platte zu sichern.

Nachdem vorläufige Versuche gelehrt hatten, dafs die Entfernung der Wärmequelle in dem vorliegenden Falle keinen Einflufs auf die Durchstrahlungsverhältnisse ausübte, wurde vor jeder Einschaltung der diathermanen Platte die nämliche directe Einwirkung auf die Thermosäule, d. h. stets dieselbe Ablenkung der Galvanometernadel an dem mit ihr verbundenen Multiplicator durch Rücken der Wärmequelle herbeigeführt.

Betrug dieselbe unter den directen Strahlen eines erwärmten *Steinsalzstücks* 13 Grad und wurde alsdann eine 5^{mm} dicke, klare und chemisch reine Steinsalzplatte aus Stafsfurth vor der Thermometersäule aufgestellt, so ging die Nadel auf 11^0 zurück. Dasselbe war der Fall, als die Steinsalzplatte mit einer Platte von Sylvin von $4^{mm},5$ Dicke vertauscht wurde.

War die Ablenkung von 13^0 durch Einstrahlung eines *Sylvins* hervorgebracht, so stellte sich die Nadel beim Einschalten derselben Steinsalzplatte wieder genau auf 11^0, beim Einführen der Sylvinplatte auf $10^0,75$.

Es war also bei dem Durchgange durch dieselbe Steinsalzlamelle keinerlei Unterschied, bei dem durch eine Sylvinlamelle nur von einem Viertelgrad wahrzunehmen, die Wärmestrahlen mochten vom erwärmten Steinsalz oder vom Sylvin ausgehen.

Um diefs noch sicherer festzustellen, brachte ich bei fortgesetzten Versuchen (durch Annäherung der Wärmequellen) höhere Ablenkungen durch directe Einstrahlung auf das Thermoscop hervor, begnügte mich auch nicht mit denselben, der Erwärmung ausgesetzten Krystallen, sondern wechselte reine Krystalle von verschiedener Gröfse und

Form, fügte auch absichtlich solche hinzu, welche fremde Beimengungen enthielten: wie Steinsalzstücke mit Anhydrit und einen Sylvin mit Carnallit, ferner zum weiteren Vergleich die leuchtende Flamme einer Argand'schen Lampe, liefs auch mehr als eine Steinsalz- und Sylvinplatte und zur Controle Glasplatten von der Wärme dieser Quellen durchstrahlen.

Die Ablenkungen, welche bei dieser Gelelegenheit nach dem Einschalten der diathermanen Körper erhalten wurden, nachdem zuvor jedesmal eine Abweichung der Nadel auf 20° bewirkt worden, sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

Diathermane Körper.	Erwärmtes reines Steinsalz.	Erwärmtes reines Steinsalz von andern Dimensionen.	Steinsalz mit Anhydrit.	Steinsalz mit Anhydrit von andern Dimensionen.	Erwärmter reiner Sylvin.	Sylvin mit Carnallit.	Argand'sche Flamme mit Glascylinder.
Steinsalz, jede der 3 Platten 5mm.	18	18	18	18	18	18	18
Sylvin 4mm.	18	18	18	18	17,75	17,75	18
Zweite Platte 4,5mm.	18	18	18	18	17,50	17,50	18
Glas 1mm.	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	6,00
Zweite Platte 3mm.	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,25

Es geht daraus hervor, dafs *keine der drei untersuchten Steinsalzplatten* von 5mm Dicke *die geringsten Unterschiede in dem Verhalten gegen die, vom reinen oder mit Anhydrit untermengten Steinsalz, vom reinen oder mit Carnallit behafteten Sylvin ausgestrahlte dunkle Wärme zu erkennen gab, ja dafs eine jede diese dunkle, von den verschiedenen*

Körpern ausgehende Wärme — in voller Uebereinstimmung mit allen früheren, hieher gehörigen Erfahrungen — in ganz demselben Verhältnifs wie die leuchtende einer Lampe hindurchliefs.

Bei den *Sylvinlamellen* zeigte sich ein unbedeutender Rückgang der Galvanometernadel, wenn die Wärme vom Sylvin ausging, im Vergleich mit den Ablenkungen unter den Strahlen der übrigen Wärmequellen.

Die *Gläser* haben die bekannte Erscheinung gezeigt, dafs sie die dunkle Wärme in hohem Grade, weniger die leuchtender Quellen absorbiren.

Dafs man es wirklich mit der Durchstrahlung der zu prüfenden Wärmearten zu thun hatte, ergiebt sich daraus, dafs die Fortnahme oder das Verdecken der erhitzten Krystalle sofort die Nadel des Thermomultiplicators auf 1°,5 zurückgehen liefs, auf welcher Stelle sie auch verharrte, die diathermane Platte mochte unter diesen Umständen vor der Thermosäule aufgestellt seyn oder nicht. Aufser der unvermeidlichen, ursprünglich in der Thermosäule vorhandenen, geringen Temperaturdifferenz auf beiden Seiten derselben, welche diese Abweichung von 1°,5 (die, streng genommen, von jeder andern wirklich beobachteten Ablenkung in Abzug zu bringen wäre) erzeugte, hat demnach keine fremdartige Einstrahlung auf die Thermosäule stattgefunden, auch die eigene Wärme der eingeschalteten diathermanen Körper keinen störenden Einflufs auf die Beobachtungen ausgeübt.

Wenn nach diesen Ermittelungen die angestellten Versuche in der That ausschliefslich diejenigen Wärmearten betroffen haben, um deren mehr oder minder reichlichen Durchgang, insonderheit durch Steinsalz und Sylvin es sich handelt, wenn die controlirenden Gegenversuche mit den Gläsern die bekannten Durchstrahlungsverhältnisse liefern, demnach jedem Physiker die Ueberzeugung verschaffen werden, dafs, wo Unterschiede vorhanden waren, sie bei dem angewandten Verfahren auch aufgetreten sind, wenn endlich selbst die geringen Unterschiede beim Durchgange der Wärme durch den Sylvin der Beobachtung nicht entgingen,

so ist es nicht zu verstehen, weshalb bei Steinsalzplatten von der fünffachen Dicke derjenigen des Glases, welches so bedeutende Unterschiede in dem Durchgange ungleichartiger Wärmestrahlen erkennen liefs, die so charakteristischen, auf grofse Wärmemengen gerichteten Absorptionswirkungen, welche Hr. Magnus in dem Steinsalz unter den vorliegenden Bestrahlungen voraussetzt, sich nicht hätten geltend machen sollen, wenn sie überhaupt existirten.

Ich könnte noch hinzufügen, dafs die Untersuchungen auch auf Steinsalzstücke von 25mm Dicke ausgedehnt worden sind, aber ich halte es für überflüssig, die betreffenden *bestätigenden* Resultate im Einzelnen mitzutheilen, weil ich weifs, dafs durch die Vergröfserung der Dicke der diathermanen Körper die Zuverlässigkeit der Durchstrahlungs-Beobachtungen nicht gewinnt, während die Sicherheit der mitgetheilten, immer aufs Neue wiederholten und in sich übereinstimmenden eine solche ist, dafs auch Anderen, z. B. den Mitgliedern des hiesigen naturwissenschaftlichen Vereins, welche sich der Mühe unterzogen, dieselben in Augenschein zu nehmen, kein Zweifel über deren richtige Beurtheilung geblieben ist.

Hrn. Magnus's Einwand gegen den behandelten, von Melloni und mir vertretenen Satz, welcher nur die einfache Logik der Thatsachen ausspricht, hat sich demnach bisher an der Erfahrung nicht bestätigt gefunden: es ist bis jetzt kein Factum erwiesen, welches dagegen spricht, dafs *chemisch reines und klares Steinsalz bei der gewöhnlichen Temperatur allen Wärmestrahlen den Durchgang in gleichem Verhältnifs gestatte und dafs in dieser Eigenschaft der Sylvin ihm am nächsten stehe.*

VI. *Ueber eine Vereinfachung in der Construction und dem Gebrauch der Holtz'schen Influenzmaschine erster Art; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, April 1869).

Diese gegenwärtig sehr verbreitete Maschine besteht, wie bekannt, aus einer drehbaren und einer festen Glasscheibe, von welchen die letztere mit Ausschnitten versehen ist, entweder in Gestalt eigentlicher, nach dem Rande hin offener Sectoren, oder in Gestalt kreisrunder oder ovaler Oeffnungen von beträchtlicher Gröfse. Die letztere Einrichtung ist die bessere und daher auch jetzt allgemein übliche, weil man dabei die ruhende Scheibe mit Leichtigkeit in jede beliebige Stellung versetzen kann.

Ueber den Nutzen und die Nothwendigkeit dieser Ausschnitte ist, meines Wissens, noch keine recht präcise Ansicht ausgesprochen. Hr. Holtz äufsert beiläufig in seiner ersten Abhandlung [1]), die Ausschnitte hätten den Zweck, den bindenden Einflufs der auf der Rückseite der festen Scheibe angehäuften Elektricität zu unterbrechen und somit die Elektricität der rotirenden Scheibe frei zu machen. Diese Theorie ist mir, mufs ich gestehen, niemals recht einleuchtend gewesen, und vollends wurde ich irre an ihr als ich fand, dafs man die Ausschnitte oder Fenster (wie die Franzosen sagen) unter gewissen Bedingungen durch Glas oder Kamm-Masse verschliefsen kann, ohne dadurch die Wirkung der Maschine sonderlich zu beeinträchtigen. Da ich aber andrerseits auch keinen Vortheil von diesem Verschlusse sah, so liefs ich die Sache liegen.

Erst vor einiger Zeit wurde ich wieder auf den Gegenstand zurückgeführt, indem ich mich gewisser Thatsachen erinnerte, welche ich schon zu Ende des Jahres 1866 beobachtet, zum Theil in der Klassensitzung vom Februar 1867 mitgetheilt, und seitdem oftmals bestätigt gefunden habe.

1) Ann. d. Phys. und Chem. Bd. 126, S. 162.

Unter Anderem zeigte ich damals, dafs die Maschine auf dreierlei Art erregt werden kann. Erstlich von der Rückseite her, auf die gewöhnliche Weise, indem man einem der Belege durch Vertheilung oder Mittheilung Elektricität zuführt. Zweitens von der Vorderseite her, indem man aus einer anderen Elektricitätsquelle, entweder einer zweiten Maschine oder einer geladenen Flasche, Elektricität durch die Metallkämme auf die rotirende Scheibe ausströmen läfst. Und drittens auf intermediäre Weise mittelst der ruhenden Scheibe, nachdem man dieselbe durch vorherigen Gebrauch der Maschine in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht und die Belege ableitend berührt hat.

Auf welche Weise nun auch die Maschine in Thätigkeit gesetzt worden seyn mochte: immer fand ich, dafs der Zahn der Belege, dieser mysteriöse Theil der Holtz'schen Maschine, der dieselbe wesentlich zu einem bis dahin unbekannten, ganz neuen Instrumente macht, während der Rotation der beweglichen Scheibe nicht einfach elektrisch ist, sondern sich in einem polaren Zustand befindet, vermöge dessen er die eine Elektricität aus seiner Spitze und die entgegengesetzte aus seiner Basis aussendet, wie denn auch das bei einem isolirten Leiter, der influencirt wird, nicht anders als in der Ordnung ist.

Wird der Spitze eines solchen Zahnes z. B. positive Elektricität zugeführt, indem man sie mit dem positiven Knopf einer geladenen Flasche oder dem Deckel eines Elektrophors berührt, so giebt diese Spitze während der Rotation nicht positive Elektricität aus, sondern negative, und die positive Elektricität wendet sich zur Basis des Zahns, welche dem benachbarten Metallkamm, der in diesem Falle negative Elektricität ausströmt, directer gegenübersteht.

Umgekehrt, wenn man durch einen Metallkamm negative Elektricität auf die rotirende Scheibe ausströmen läfst, wird der gegenüberstehende Beleg, so wie die Basis des Zahnes, positiv und die Spitze des letzteren giebt negative Elektricität aus.

Schon hierdurch überzeugte ich mich, dafs der Papier-

beleg, auch wenn er gefirnist worden, was man übrigens jetzt meistens unterläfst, gleich dem Zahne, ein Leiter der Elektricität ist, und nothwendiger Weise seyn mufs, wenn die Maschine in Wirksamkeit gelangen soll. Ein gezahnter Beleg von Glimmer, also einem Isolator, dessen Anbringung an der ebenfalls isolirenden Glasplatte schon vorweg nichts erwarten läfst, giebt auch keine Wirkung. Dagegen kann das Papier ganz füglich durch Stanniol, also einen metallischen Leiter, ersetzt werden, obwohl gerade nicht mit praktischem Vortheil, weil dabei die Wirkung, wegen der schnellen Entweichung der Elektricität, viel schwächer ist und bald erlischt, wenn man die Elektroden etwas weit auseinander zieht. Wie sehr die Elektricität aus einem solchen Stanniolbeleg entweicht, zeigt sich besonders wenn er positiv, die Zahnspitze also negativ ist; dann sieht man im Dunklen lange zarte Funken aus ihm hervorschiefsen. Gewifs war es ein glücklicher Griff, dafs Hr. Holtz gerade einen solchen Halbleiter, wie das Papier ist, zu den Belegen wählte.

Diese und andere Erscheinungen, welche mich in der Ansicht bestärkten, dafs die Papierbelege der Maschine nicht mit dem Kuchen des Elektrophors parallelisirt werden können, gewährten mir auch einen deutlicheren Blick in die Function der Ausschnitte der festen Scheibe.

Ich erkannte, dafs diese Ausschnitte keinen anderen Nutzen haben und haben können als den, die von der Basis der Zähne ausströmende Elektricität zu den mit ihr über den Rand leitend verbundenen Belegen zu führen und somit auf der Aufsenseite der festen Scheibe auszubreiten. Und damit war denn auch alsbald eine Construction gegeben, welche die Ausschnitte überflüssig macht.

Ich liefs nämlich in die feste Scheibe zwei diametrale Löcher bohren, so grofs wie ungefähr einen Silbergroschen (18^{mm} im Durchmesser), füllte jedes derselben durch eine Korkscheibe aus, und klebte nun auf die innere Seite dieser Scheiben die Papierzähne, und auf die äufsere die Papierbelege. Dadurch war denn, ohne offene Ausschnitte in

der Scheibe, eine leitende Verbindung zwischen den Zähnen und den Belegen hergestellt.

Meine Erwartungen von dieser Construction wurden vollkommen erfüllt. Ich hatte vorweg keine gröfsere Wirkung von ihr erwartet, als man mit der alten Construction bekommt, aber sie wirkte auch um nichts schwächer als diese. Weder in der Funkenlänge, noch in der Elektricitätsmenge, fand ich irgend einen merklichen Unterschied mit der, welche dieselbe Maschine versehen mit grofsen offenen Ausschnitten gab. Nur war es nöthig, die Zähne so zu biegen, dafs sich ihre Spitzen in der Mitte des Abstandes beider Scheiben befanden.

Diese Construction hat zunächst den praktischen Nutzen, dafs sie die Maschine wohlfeiler macht; denn das Ausbohren eines kleinen Loches ist minder kostspielig als das Ausschneiden einer grofsen Oeffnung mit dem Diamant, zumal dabei die Scheiben mitunter wohl zerspringen.

Allein sie gewährt auch noch andere Vortheile. Fürs Erste kann man sich dadurch einen deutlichen Beweis verschaffen, dafs die Belege an der Aufsen- und die Zähne an der Innenseite der festen Scheibe befindlich seyn müssen wenn die Maschine soll in Thätigkeit gebracht werden können. Kehrt man nämlich diese Scheibe um, so dafs die Belege nach Innen, und die Zähne nach Aufsen zu liegen kommen, so giebt die Maschine keine Wirkung, wenn man auch, was dann nothwendig ist, die bewegliche Scheibe in umgekehrter Richtung rotiren läfst, damit sie sich gegen die Spitzen der Zähne bewege [1]).

Fürs Zweite kann man nun mit derselben Maschine die einfache und die doppelte Elektricitätsmenge erzeugen, ohne mehr als *eine* feste Scheibe zu gebrauchen. Besonders leicht geschieht dasselbe, wenn die Maschine die ihr neuerdings

1) Beiläufig bemerkt habe ich mich auch durch Versuche überzeugt, dafs Zähne an der Innenseite der Ausschnitte ohne Belege an der Aufsenseite, oder umgekehrt die letzteren ohne die ersteren, keine Wirkung geben.

von Hrn. **Holtz** gegebene Einrichtung der einseitigen Axe besitzt [1]).

Um eine Maschine auf Erzeugung der doppelten Elektricitätsmenge einzurichten, mufs sie bekanntlich mit vier Metallkämmen versehen werden, und man hatte ihr zu dem Ende aufser der gewöhnlichen festen Scheibe noch eine zweite mit vier Ausschnitten und vier gezahnten Belegen beigefügt. Zugleich hatte man sich darauf gesetzt, die Wirkung der so abgeänderten Maschine zwischen denselben Elektroden beobachten zu wollen, welche man bei einer Maschine mit nur zwei Ausschnitten benutzt. Diefs machte aber eine sehr complicirte Verbindungsweise der Kämme nöthig, die noch dazu überflüssig war, da die Schlagweite bei einer solchen Maschine, aus einem bisher noch nicht recht aufgeklärten Grunde, immer nur sehr gering ist, man also doch die Elektroden nie sehr weit, höchstens einen Zoll, aus einander ziehen kann.

Zum Laden von Flaschen, zur Hervorbringung langer Funken und Büschel, ist eine solche Maschine nicht tauglich; ihr Nutzen beschränkt sich hauptsächlich auf die Licht-Erscheinungen in evacuirten Gasen, aber dabei hat sie wirklich Vorzüge vor der einfachen Maschine.

Mein Verfahren, um den angedeuteten Zweck zu erreichen, ist nun folgendes. Zunächst versehe ich die feste Scheibe mit vier gezahnten Belegen von der beschriebenen Einrichtung, um einen Quadranten von einander abstehend.

Ich habe mich überzeugt, dafs diefs der Benutzung von nur zwei Belegen, zur Hervorbringung der einfachen Elektricitätsmenge keinen Abbruch thut. Wenn ich nämlich jeden der kleinen horizontalen Belege durch einen ihm an Breite gleichen quadrantenförmigen Streif von dünnem Postpapier nach oben und unten um gleichviel, also um 45° verlängere und den schrägen Hülfsconductor einsetze, be-

1) Eine Scheibe mit vier offenen Ausschnitten läfst sich allerdings auch für zwei Metallkämme benutzen; allein es schien mir doch immer, dafs dabei die Elektricitätsmenge und die Funkenlänge geringer sey als die, welche man mittelst einer Scheibe mit nur zwei Ausschnitten bekommt.

komme ich dieselbe Funkenlänge und dieselbe Elektricitätsmenge wie im Fall die feste Scheibe unter gleichen Umständen nur zwei Belege mit offenen Ausschnitten besitzt [1]).

Um nun die doppelte Elektricitätsmenge zu erhalten, mufs man, nachdem die beiden bogenförmigen Hülfsbelege entfernt worden sind, den schrägen Conductor senkrecht stellen, und die horizontalen Elektroden dicht zusammen schieben, so dafs die diametral gegenüber liegenden Kämme paarweise metallisch mit einander verknüpft sind und vor den Belegen stehen. Wird nun zwischen den beiden Metallbogen, d. h. zwischen dem verticalen Hülfsconductur und dem horizontalen Elektrodenbogen eine leitende Verbindung hergestellt, z. B. durch eine evacuirte Röhre, so bekommt man in dieser die doppelte Elektricitätsmenge, sobald man die Maschine auf die gewöhnliche Weise erregt. Diese

1) Zu den räthselhaften Erscheinungen, an welchen die Influenzmaschine so reich ist, gehört unter Anderen auch die, dafs wenn die beiden bogenförmigen Papierstreifen, welche, wie eben erwähnt, die kleinen horizontalen Belege verlängern, sich nur einseitig bis zu dem schrägen Conductor erstrecken, also etwa bis zu einer Gröfse von 45°, Strom Umkehrungen vorkommen, sobald die Elektroden sehr weit auseinander gezogen werden. Zwar habe ich solche Umkehrungen nicht immer, und nicht bei Flaschen-Entladungen bemerkt, sondern nur bei der Büschelbildung: allein die neue Einrichtung würde doch erheblich zurückstehen gegen die alte mit offenen Ausschnitten, die von diesem Uebelstande frei zu seyn scheint, wenn er sich nicht entfernen liefse. Glücklicherweise ist diefs aber zu bewerkstelligen, und zwar dadurch, dafs man die horizontalen Belege auch abwärts von dem schrägen Conductor um etwa 45° verlängert, also ihnen im Ganzen eine Ausdehnung von 90° giebt.

So sonderbar die Umstäude zuweilen bei den Umkehrungen sind, ebenso sind sie es hinsichtlich der Funkenlänge. Manchmal will es weder bei der alten, noch bei der neuen Einrichtung, durchaus nicht gelingen diese auf das Maximum zu bringen, und es zeigt sich, dafs dann der Strom in dem schrägen Hülfsconductor eine grofse Stärke hat. Nun ist es zwar begreiflich, dafs der Strom zwischen den Elektroden abnehmen mufs, wenn er in jenem Conductor zunimmt; aber weshalb er hierin unter scheinbar gleichen Umständen nicht immer diese schädliche Stärke hat, das ist schwer erklärlich. — Reinheit der Glasflächen hat übrigens einen grofsen Einflufs auf diese Anomalien.

Erregung erfolgt durch geriebene Kamm-Masse oder durch den Deckel eines Elektrophors fast momentan, aber erst dann, nachdem die letztere Verbindung hergestellt ist, d. h. alle vier Kämme leitend mit einander verbunden worden sind.

Um die eben genannte Verbindung leicht zu bewerkstelligen, ist der Hülfsconductor vorn, in der Verlängerung des Zapfens, mittelst dessen er an der Axe der Maschine befestigt wird, versehen mit einem hohlen Fortsatz von etwa drittehalb Zoll Länge und einen halben Zoll Dicke, der an seinem Ende eine Kugel trägt. An diese wird die isolirte Kugel eines kleinen beweglichen Stativs geschoben, und letzteres durch die zu untersuchende Geifsler'sche Röhre mit dem Elektrodenbogen verknüpft. Diese Vorrichtung hat den Zweck, ganz nach Belieben, den directen, den discontinuirlichen oder den explosiven Strom benutzen zu können; im ersten Fall schiebt man die eben genannten beiden Kugeln dicht zusammen, im zweiten rückt man sie etwas auseinander, im dritten fügt man noch ein Paar kleiner Flaschen hinzu, die man respective an den Fortsatz des Hülfsconductors und an den Elektrodenbogen anlegt, während sie äufserlich leitend mit einander verknüpft sind.

Alles dieses sieht in der Beschreibung weitläufiger aus, als es in der Wirklichkeit ist. In höchstens zwei Minuten ist die Maschine von der einfachen Elektricitätsmenge auf die doppelte gebracht und eben so schnell wieder auf die einfache zurückgeführt, ohne dafs man nöthig hat, sie auseinander zu nehmen, wie es früher erforderlich war. Ich glaube daher, dafs es zweckmäfsig seyn wird, künftig alle Maschinen, namentlich die mit einseitiger Axe, auf die beschriebene Weise vorzurichten.

Nur im Fall man die Absicht hätte, die Rolle der festen Scheibe genauer zu untersuchen, wäre es vielleicht nicht überflüssig, der Maschine auch eine solche Scheibe mit nur zwei gezahnten Belegen beizufügen.

Wie vorhin erwähnt und wie schon in der Klassensitzung vom Febr. 1867 von mir gezeigt worden ist, kann

nämlich die Maschine auch durch die feste Scheibe, wenn sie zuvor in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht ist, in Thätigkeit versetzt werden.

Läfst man nämlich die bewegliche Scheibe eine Zeit lang rotiren, hält sie nun an, nimmt von den Belegen und Elektroden durch ableitende Berührung alle Elektricität fort, und erneut darauf die Rotation, so kommt die Maschine wiederum zur vollen Thätigkeit. Diefs ist Wirkung der festen Scheibe, was auch daraus hervorgeht, dafs wenn man diese Scheibe während der Ruhezeit um 180° gedreht hat, der neu entstehende Strom in seiner Richtung dem anfänglichen entgegengesetzt ist.

Auch wenn die (zuvor polarisirte) feste Scheibe während der Ruhezeit nur um 90° verstellt worden ist, gelangt die Maschine bei abermaliger Rotation wiederum zur Wirksamkeit. Und dieser Fall ist besonders interessant, weil dabei die gezahnten Belege, wenn deren nur zwei an der Scheibe vorhanden sind und sie die gewöhnliche Gröfse nicht überschreiten [1]), aufser Activität gesetzt werden.

Der entstehende Strom ist rein die Wirkung zweier aus der polaren Elektrisirung der festen Scheibe hervorgegangener Elektrophore, eines positiven und eines negativen, vor welchen die bewegliche Scheibe rotirt: und daher erhält man ihn in gleicher Stärke und gleicher Richtung, welch eine Richtung die Rotation dieser Scheibe auch haben mag;

1) Werden dagegen diese Belege, wie es Hr. Holtz in neuerer Zeit zur vermehrten Wirksamkeit des schrägen Conductors gethan hat, durch einen angelegten bogenförmigen Streif von dünnem Papier bis zu einem Quadranten verlängert, so dafs ihre Enden bei der angegebenen Stellung der festen Scheibe bis zu den horizontalen Metallkämmen hinanreichen, so sind die Erscheinungen im Ganzen dieselben wie im Fall, wenn die feste Scheibe nicht um 90° gedreht hätte. Der entstehende Strom ist aber wenig stabil und schwach, und der Hülfsconductor, wie er auch gestellt seyn mag, vernichtet ihn gänzlich.

Bei solchen quadrantenförmigen Belegen und der angegebenen Stellung der festen Scheibe läfst sich übrigens der Strom, wenn diese Scheibe noch ganz indifferent ist, auf die gewöhnliche Weise erregen. Nur ist er viel schwächer als im Fall die Kämme den Zähnen näher stehen; auch ist dabei der Hülfsconductor nicht anwendbar.

nur die Lichtpinsel an der Scheibe kehren sich um bei einem Wechsel der Rotation; sie sind dieser immer entgegengesetzt.

Die Richtung dieses Elektrophorstroms hängt lediglich davon ab, in welchem Sinne die feste Scheibe verstellt worden ist, da die Metallkämme immer die entgegengesetzte Elektricität von derjenigen ausströmen, welche die ihnen gegenüberstehenden Hälften dieser Scheibe besitzen.

Die Stärke des Stroms ist ganz ansehnlich; ich habe mittelst seiner Funken von fünf Zoll Länge erhalten, und wenn die Metallkämme blofs durch einen metallischen, flüssigen oder gasigen Leiter verbunden sind, besitzt er auch eine beträchliche Dauer.

Dennoch aber kann er den eigentlichen Strom der Holtz'schen Influenzmaschine weder ersetzen, noch wie Bertsch glaubt, der ihn durch einen Kautschuck-Elektrophor hervorgerufen hat [1]), erklären. Es mangelt ihm das sinnreiche Princip der steten Erneuung der Elektricität, durch welches die Holtz'sche Maschine, so lange sie in Rotation gehalten wird und die Elektroden eine genügend ausgleichende Verbindung der Metallkämme darbieten, zu einer unerschöpflichen Elektricitätsquelle wird.

Der Elektrophorstrom nimmt allmählig ab, nicht allein weil die Elektrophore ihre Kraft nach und nach verlieren, sondern auch, weil sie von Seiten der rotirenden Scheibe und der Metallkämme eine Rückwirkung erfahren, vermöge welcher sie langsam in einem anderen Sinne elektrisirt werden. Beweis davon giebt der Umstand, dafs wenn die feste Scheibe wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurück versetzt wird, man entweder keinen Strom bekommt, oder einen, der dem anfänglichen entgegengerichtet ist.

Wenn nun auch nach Allem diesem dem Elektrophorstrom kein practischer Werth beigelegt werden kann, so hat er doch andrerseits theoretisches Interesse genug, um es wünschenswerth erscheinen zu lassen, der Maschine eine zur Beobachtung desselben geeignete Einrichtung zu geben.

1) *Compt. rend. T. LXIII* (1866) *p.* 771.

Man könnte ihr zu dem Ende eine feste Scheibe mit zwei Belegen hinzufügen; allein ich glaube, dafs diefs nicht gerade nothwendig wäre, es vielmehr hinreichen würde, an der Scheibe mit vier Belegen zwei der Zähne abnehmbar zu machen, was bei der vorhin beschriebenen Einrichtung jedenfalls keine Schwierigkeit hätte. Versucht habe ich indefs noch nicht.

Schliefslich sey hier noch einer interessanten Combination gedacht, durch welche man neben dem eigentlichen Strom der Maschine, den ich den Hauptstrom nennen will, einen zweiten Strom bekommt, der als Nebenstrom zu betrachten ist [1]).

Zu dem Ende mufs die feste Scheibe mit zwei gezahnten Belegen von gewöhnlicher Gröfse versehen seyn, und so gestellt werden, dafs der eine dieser Belege senkrecht unter dem andern liegt. Bringt man nun vor ihnen den drehbaren Hülfsconductor ebenfalls in lothrechter Stellung an, so kann man sie in gewöhnlicher Weise erregen [2]), und in den Elektroden der horizontalen Kämme, denen keine gezahnten Belege gegenüberstehen, den Nebenstrom hervorrufen.

Der letztere Strom geht offenbar, der Hauptsache nach, von der rotirenden Scheibe aus. Führt man nämlich dem oberen Beleg z. B. positive Elektricität zu, indem man ihn mit dem Deckel eines Elektrophors berührt, so strömt der gegenüberstehende Kamm des senkrechten Conductors negative Elektricität auf die Scheibe. Durch die Rotation wird diese negative Elektricität an den rechtsliegenden horizontalen Kamm geführt, der dem gemäfs positive Elektricität ausströmt. In ähnlicher Weise giebt, bei der angenommenen Erregung, der untere Kamm des lothrechten Conductors positive Elektricität aus, welche von der rotirenden Scheibe

1) Dieser Abschnitt ist nach späteren Erfahrungen etwas verändert und erweitert worden. P.

2) Zur Erregung des Hauptstromes ist jedoch nöthig die Elektroden des Nebenstroms etwas auseinander zu ziehen; sonst geschieht sie äufserst schwierig, vielleicht gar nicht.

vor den links liegenden horizontalen Kamm geführt wird und diesen zur Ausströmung von negativer Elektricität veranlaſst.

Vom Negativen zum Positiven gerechnet, geht also der Strom in dem lothrechten Conductor von oben nach unten, und in den horizontalen Elektroden von links nach rechts. Würde der letztere Strom von der festen Scheibe hervorgebracht, so müſste er, da diese Scheibe durch die Belege umgekehrt elektrisirt wird wie die rotirende, durch den lothrechten Conductor, entgegengesetzte Richtung haben. Dieſs bestätigt auch die Erfahrung. Denn wenn man den lothrechten Conductor fortnimmt, bekommt man ebenfalls einen Nebenstrom, der aber schwächer ist und entgegengesetzte Richtung besitzt.

Der Strom, den man bei Anwesenheit des lothrechten Conductors beobachtet, ist also nur die Differenz zweier Nebenströme, und dieſs erklärt wohl zur Genüge, weshalb dieser complexe Strom verhältniſsmäſsig so gering an Elektricitätsmenge ist. Die Funken, welche man durch Einschaltung von Flaschen bekommt, folgen nur langsam auf einander, aber sie haben dafür eine bedeutende Schlagweite. Wenn ich die negative Elektrode in einer zwei Zoll groſsen Kugel endigen lasse, erhalte ich Funken von über sechs Zoll Länge.

Es ist sogar eine Eigenthümlichkeit dieser Combination, daſs man die langen Funken besser erhält als die kurzen. Je länger die Funken im Nebenstrom sind, desto besser entwickelt sich der Hauptstrom, der hier gleichsam die Stelle des Reibzeugs der gewöhnlichen Elektrisirmaschine vertritt, indem er die rotirende Scheibe mit Elektricität versieht.

Wenn man die Funken des Nebenstroms eine längere Zeit entwickelt, so beobachtet man, daſs sie immer langsamer und langsamer auf einander folgen und endlich ganz aufhören. Dieſs ist offenbar eine Wirkung des entgegengesetzten Nebenstroms der hinteren festen Scheibe, die um so stärker elektrisirt wird, je länger die Operation dauert.

Um diesen Uebelstand zu entfernen, lieſs ich die feste

Scheibe vor den Kämmen der horizontalen Elektroden mit grofsen Ausschnitten versehen, so dafs auf diese Kämme nur die rotirende Scheibe wirken konnte. (Während an den gezahnten Belegen vor dem lothrechten Conductor nichts geändert wurde.)

Der Erfolg dieser Abänderung entsprach der Erwartung.

Der hintere Nebenstrom war entfernt worden, und die Funken erschienen nun in gleichem Tempo, wie lange man auch die Operation unterhalten mochte.

Die gleiche und langsame Entwicklung der Elektricität in diesem Strom, verbunden mit der guten Eigenschaft, die er mit dem vorhin genannten Elektrophorstrom gemein hat, sich niemals umkehren zu können, machen ihn vorzugsweise geeignet, Flaschen und Batterien bis zu einem festgesetzten Grade zu laden.

VII. *Ueber das Höhenmessen mit dem Barometer;* [1] *von Dr. Richard Rühlmann in Karlsruhe.*

Wenn bei Ableitung der Gleichungen für barometrische Höhenmessungen auf die Anziehungen derjenigen Erdschichten Rücksicht genommen wird, welche sich in vertikaler Richtung vom Meereshorizont bis zu den Stationen erstrecken, so lautet die Formel:

$$h = \frac{0^{\text{met}},76 \,.\, D}{\Delta \,.\, M} \left\{ 1 + \alpha \frac{t' + t''}{2} \right\} \left\{ \frac{1}{1 - \frac{1-c}{2}\left(\frac{\sigma'}{b'} + \frac{\sigma''}{b''}\right)} \right\} \left\{ 1 + \frac{2z + h}{r_\varphi} \right\}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{1 - a\cos 2\varphi} \right\} \left\{ \log \frac{b'}{b''} + \frac{h}{r_\varphi} \,.\, M\left(2 + \tfrac{3}{2}\delta\right) \right\}.$$

Hierin bedeutet: D die Dichte des Quecksilbers bei 0°,

1) Ein Auszug aus diesem Artikel ist durch Hrn. Geheimrath Dove in der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin (Sitzung vom 15. März 1869) mitgetheilt worden.

Δ die Dichte der Luft bei $0^{met},76$ Druck und 0^0 Temperatur, M den Modulus des Brigg'schen Logarithmensystems, t' Temperatur, b' Barometerstand, σ' Dunstdruck an der unteren, t'', b'', σ'' die entsprechenden Werthe an der oberen Station, α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft, c die Dichte des Wasserdampfes, die der Luft gleich 1 gesetzt, z die Höhe der unteren Station über dem Meere, r_{φ} den für die betreffende Breite φ geltende Erdradius, a den Coëfficient für Aenderung der Schwere mit der Breite, δ die Dichte der oberen Erdschichten, die mittlere Dichte der Erde als Einheit angenommen.

Die Voraussetzungen dieser Formel sind die folgenden: 1) dafs die Atmosphäre sich im Gleichgewicht befinde, 2) dafs für die mittlere Temperatur des zwischen beiden Stationen liegenden Luftgewichtes das arithmetische Mittel der Temperatur an der oberen und unteren Station gesetzt werden könne, 3) dafs für die Aenderung der Dichte der Luft durch den in ihr enthaltenen Wasserdampf das arithmetische Mittel dieser Aenderungen an der oberen und unteren Station eingeführt werden dürfe.

Diese Formel weicht von der von Laplace in der *Mécanique céleste* gegebenen nur wenig ab; diese letztere aber hat mir, nach Einführung der Regnault'schen Bestimmungen der betreffenden Constanten und Berücksichtigung des Einflusses des Wasserdampfes, zur Berechnung einer grofsen Zahl barometrischer Höhenmessungen gedient.

Aus Beobachtungen, welche ich mit Hrn. Dr. Albrecht im Jahre 1864 am Valtenberge in Sachsen (Höhendifferenz beider Stationen 869 Par. Fufs) angestellt habe, und aus sechsjährigen Mitteln der meteorologischen Beobachtungen, welche in Genf und auf dem grofsen St. Bernhard unter Plantamour's Leitung angestellt werden (Höhendifferenz 2070^{met}) haben sich folgende Erfahrungsresultate ergeben.

1) Die aus Barometer- und Thermometerbeobachtungen berechneten Höhen sind im Allgemeinen am Tage wesent-

lich gröfser als bei Nacht, sie zeigen eine bedeutende tägliche Periode.

2) Die barometrisch bestimmten Höhen erreichen ihr Maximum kurz vor der Zeit der höchsten Tagestemperatur (also meist gegen 1^h), sinken dann rasch während des Nachmittags, langsamer während der Nacht und erreichen ihren kleinsten Werth nahe zur selben Zeit, wo auch die Temperatur am niedrigsten ist. Vom Minimum aus steigt die Curve dann rasch und steil bis zum Maximum gegen Mittag.

Ein kleines relatives Maximum, ungefähr 2 bis 3 Stunden vor dem Minimum, scheint mehrfach angedeutet, tritt aber nicht immer unzweifelhaft hervor.

3) Die tägliche Periode zeigt sich ferner nur deutlich bei Tagen, an denen bei nahe wolkenlosem Himmel eine regelmäfsige Bestrahlung durch die Sonne bei Tage und eine ungestörte Ausstrahlung der Wärme des Erdbodens gegen den kalten Himmelsraum stattfindet.

An trüben oder windigen Tagen vermindert sich die Amplitude der Periode sehr, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Die Gröfse der täglichen Periode ist auch von den localen Verhältnissen sehr abhängig; sie scheint besonders da wesentlich hervorzutreten, wo die Aus- und Einstrahlungsfähigkeit des Bodens für Wärme grofs, die Wärmecapacität desselben aber gering ist.

Nur für kurze Zeit kann dieselbe durch zufällige Störungen der normalen Verhältnisse ganz zum Verschwinden gebracht werden. Der Charakter der täglichen Periode ist in den einzelnen Monaten, den sehr verschiedenen Umständen der Jahreszeiten entsprechend, sehr verschieden. Die Sommer-Monate zeigen sehr grofse Ausdehnung der täglichen Periode (mit einer mittleren Amplitude von 40^{met} bei einer Höhe von 2070^{met}), während dieselbe in den Herbst- und Wintermonaten sehr klein wird, im December aber fast ganz verschwindet (die mittlere Amplitude beträgt für die gleiche Höhe dann nur noch 13me).

4) Die aus Tages- und Monatsmitteln berechneten Höhen zeigen eine jährliche Periode. Dieselben sind im Winter

zu klein und im Sommer zu grofs. Die Amplitude der jährlichen Periode ist jedoch geringer als die der täglichen.

5) Die Jahresmittel meteorologischer Beobachtungen geben Höhen, welche von den wahren Werthen sich immer nur sehr wenig entfernen.

6) Die Perioden der barometrisch gefundenen Höhen, die täglichen sowohl als die jährlichen, zerfallen in zwei Theile, von denen der eine, und zwar der bei weitem gröfsere, von den Variationen der Temperatur und der andere von den Variationen der Barometerstände herkommt. Diese beiden Theilperioden haben im Allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen.

Bildet man nämlich

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \equiv A$$

und

$$\frac{\partial h}{\partial b'} \cdot \Delta b' - \frac{\partial h}{\partial b''} \cdot \Delta b'' \equiv B$$

wo man unter $\Delta \tau$ die Abweichung der eingeführten Lufttemperatur von ihrem Mittel und unter Δb die Abweichung des eingeführten Barometerstandes von seinem Mittel versteht, so setzen diese beiden Gröfsen selbstverständlich (den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in der Periode als constant vorausgesetzt) die Abweichung Δh der berechneten Höhe von der aus den Mitteln gefundenen dar, d. h.

$$\Delta h = A + B.$$

Hierin entspricht B der Aenderung des Luftgewichtes in der Periode. Wäre also τ richtig bestimmt, so müfste:

$$A = -B \text{ und } \Delta h = 0$$

seyn.

Man sieht also, dafs τ nicht richtig bestimmt seyn kann, und da man die Perioden in verhältnifsmäfsig gleicher Ausdehnung auch bei sehr kleinen Höhen findet, wo man sicher eine der Höhe proportionale Aenderung der Lufttemperatur annehmen kann, so kommt man zu dem Schlusse, dafs in den beiden meteorologischen Hauptperioden die Temperatur der Luft sich bei weitem nicht in dem Maafse ändert, als

diefs die Thermometer angeben; dafs die Luft nur sehr wenig und zögernd an den täglichen Schwankungen und in vermindertem Maafse an den jährlichen Schwankungen Antheil nimmt.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, das Problem umzukehren und aus dem bekannten Höhenunterschiede zweier Stationen und den bekannten sonstigen Daten diejenige Temperatur zu bestimmen, welche man dem Luftgewichte beilegen müfste, um die wahre Höhe zu erhalten.

Man bestimmt auf diese Weise, unter der Voraussetzung, dafs die Barometerstände vollständig richtig seyen, die mittlere wahre Temperatur des Luftgewichtes, welche, wenn $f(H)$ diejenige Function bezeichnet, durch welche die Abhängigkeit der wahren Lufttemperatur von der Höhe H dargestellt wird, definirt wird durch die Gleichung:

$$\tau = \frac{1}{h} \int_{z}^{z+h} f(H)\, dh.$$

Kann man $f(H)$ innerhalb des Intervalles h als lineare Function ansehen, so gilt τ für den Halbirungspunkt der Verbindungslinie beider Stationen.

Für die auf diese Weise bestimmten wahren Lufttemperaturen hat sich aus den sechsjährigen Mitteln der Beobachtungen in Genf und Bernhard gezeigt, dafs die Amplituden der Perioden sehr gering und die Extreme gegen die der Thermometerangaben wesentlich verzögert sind. Die im Vorhergehenden gezogenen Schlüsse wurden durch die Erfahrung vollständig bestätigt. Es wird damit gezeigt, dafs die Thermometer uns im Allgemeinen keine Lufttemperaturen angeben können. Die Ursache des Unterschiedes zwischen Angabe der Thermometer und Temperatur der Luft ist darin zu suchen, dafs der Boden in Folge eines verhältnifsmäfsig grofsen Absorptions- und Emissionsvermögens für Wärmestrahlen sich bei der Bestrahlung durch die Sonne stark erwärmt, bei Nacht durch Ausstrahlung gegen den kalten Himmelsraum stark abkühlt. — Die Thermometer hängen nun meist in verhältnifsmäfsig geringer Entfernung

von strahlenden Theilen der Erdoberfläche und nehmen eine dem Absorptionsvermögen der Kugel derselben entsprechende Menge Wärme auf oder geben sie ab, und zeigen somit eine wesentlich durch Wärmestrahlung der Umgebung bedingte Angabe.

Die Luft hingegen wird, in Folge ihrer überaus geringen Absorptios- und Emissionsfähigkeit und in Folge ihrer Leichtbeweglichkeit, weder durch die Durchstrahlung, noch durch kürzere Zeit dauernde Erwärmung durch Leitung ihre Temperatur wesentlich ändern.

Es zeigte sich daher, dafs die Luftmasse zwischen dem St. Bernhard und Genf nur wenig an der kurz andauernden täglichen Periode, hingegen ziemlich merklich an der jährlichen Periode der Temperatur Antheil nimmt.

Die beiden Perioden der barometrischen Höhenmessungen rühren also, wie auf diese Weise erkannt werden kann, davon her, dafs dem Luftgewichte, welches zur Basis der Rechnung dient, falsche Temperaturen zugeschrieben werden, wenn das arithmetische Mittel der Thermometer-Ablesungen an der oberen und unteren Station oder sonst eine einfache Function derselben als Lufttemperatur eingeführt wird.

Zahlenbelege zu den angeführten Sätzen, Ausführungen und praktische Anwendungen der gefundenen Resultate werden in einer besonderen Brochüre gegeben werden.

Karlsruhe d. 20. Juni 1869.

VIII. *Ueber Wärmeleitung in organischen Körpern; von C. B. Greifs.*

Die Erfahrung hatte gelehrt, dafs Körper, welche verschiedene Elasticitätsaxen haben, nach den Richtungen dieser Axen auch in anderen physikalischen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen. Von dieser Erfahrung ausgehend

hatte Senarmont die Wärmeleitungsfähigkeit in krystallisirten Körpern untersucht, und war zu den bekannten. schönen, von ihm veröffentlichten Resultaten gekommen, Auf eben diese Erfahrung sich stützend haben dann de la Rive und Decandolle nach der Methode Senarmont's die Wärmeleitungsfähigkeit der Hölzer untersucht, und gefunden, dafs dieselbe in der Richtung der Fasern stets gröfser ist, als in der darauf senkrechten. Knoblauch hat später ihre Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Bei den von ihm untersuchten Holzarten war die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit in den angegebenen Richtungen desto gröfser, je weniger dicht das Holz war. Auch ich habe mich in der letzten Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und mir zunächst die Frage gestellt, ob auch bei den Hölzern, wie bei den Krystallen, die isotherme Fläche bald ein Umdrehungsellipsoïd um die grofse Axe, bald ein dreiaxiges Ellipsoïd sey. Zu diesem Behufe habe ich mir von jedem untersuchten Holze sowohl Plättchen in der Richtung der Fasern, als auch solche in der darauf senkrechten Richtung schneiden lassen. Während bei den ersteren das Wachs stets in einer Ellipse schmolz, deren grofse Axe in der Richtung der Fasern lag, bildete bei den letzteren das geschmolzene Wachs ohne Ausnahme einen Kreis. Es ist also bei den Hölzern die Wärmeleitungsfähigkeit senkrecht zur Richtung der Fasern nach allen Richtungen ganz gleich. Die Hölzer verhalten sich in dieser Beziehung wie die Krystalle des quadratischen und des hexagonalen Systems. Ihre isotherme Fläche ist ein Umdrehungsellipsoïd um die grofse Axe. Aufserdem ging aber auch noch aus den Versuchen hervor, dafs der von Knoblauch auf Grund seiner Versuche ausgesprochene Satz, dafs die Verschiedenheit in der Wärmeleitung gröfser sey in den weniger dichten Körpern, als in den dichteren, keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Ich erhielt nämlich auf Weifsenbuchenholz und auf Nufsbaumholz stets eine gestrecktere Ellipse, als auf Tannenholz. Da ferner alle organischen Körper sowohl des Thier- als des Pflanzenreichs

eine ähnliche fibröse Structur, wie die Hölzer zeigen, so lag der Gedanken nahe, die Untersuchung auch auf die übrigen organischen Körper auszudehnen. Ich habe daher nach der Senarmont'schen Methode zunächst folgende pflänzliche Stoffe auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit geprüft: die Rinde der Platane, der Birke, der Fichte, der Buche und der Eiche, das Blatt des Ahorn, der Ulme, der Eiche, der Erle, der *ficus elastica* und der *pirus Japonica*, die Wurzel der Weifsbuche und der zahmen Kastanie (*castanea vesca*), die Möhre, die Kartoffel, die Kohlrabi, den Apfel, die Birne, die Eichel, die Rofskastanie und die Muskatnufs. Von den Thierstoffen wurden der Untersuchung unterworfen: der Magen des Hammels, die Ochsenblase, die Haut eines Rindes, die Klaue eines Kalbs, der Huf eines Ochsen, der Schenkelknochen eines Ochsen, das Büffelhorn, das Hirschhorn, das Elfenbein, die Perlmutter und die Schale von *haliotis* (Seeohr). Wenn die Dimensionen des Körpers es erlaubten, wurden mindestens zwei Schnitte gemacht, ein Längsschnitt und ein Querschnitt, bei mehreren Stoffen konnten aber auch drei Schnitte, nämlich zwei auf einander senkrechte Längsschnitte und ein Querschnitt, hergellt werden. Alle Versuche wurden 5 bis 6mal wiederholt, um zu constatiren, dafs die Resultate vollkommen übereinstimmten. Die Untersuchung ergab, dafs bei allen der Prüfung unterworfenen flächenartigen Gebilden, wie bei den verschiedenen Blättern, der Haut von einem Rinde, der Ochsenblase usw., das geschmolzene Wachs stets eine Ellipse bald von gröfserer, bald von kleinerer Excentricität bildete. Ziemlich gestreckt z. B. waren die Ellipsen auf den Blättern der Ulme und der Erle, auf der Schale von *haliotis*, auf der Ochsenblase und dem Hammelsmagen. Wenn von den Stoffen Längsschnitte und Querschnitte untersucht werden konnten, erhielt ich auf den Längsschnitten ohne Ausnahme Ellipsen, auf den Querschnitten mit den noch zu erwähnenden Ausnahmen Kreise. Die gestrecktesten Ellipsen, die ich bei meinen Versuchen überhaupt bekommen habe, bildeten sich auf den Längsschnitten der Kartoffel, sie waren ent-

schieden noch gestreckter, als diejenigen, welche auf Kalkspath gebildet werden. Andere dagegen hatten eine so geringe Excentricität, wie diejenigen, welche beim Quarz auf einer mit der krystallographischen Hauptaxe parallelen Platte entstehen. Während in den Längsschnitten die grofse Axe der Ellipse in der Regel in der Längsrichtung lag, war dieselbe in dem Längsschnitt der Eichel senkrecht zur Länge. Was endlich die erwähnten Fälle betrifft, in welchen bei den Querschnitten keine Kreise, sondern auch Ellipsen gebildet wurden, so kamen diese vor bei den Wurzeln der Weifsbuche und der zahmen Kastanie, bei den Rinden der Fichte und der Eiche und bei dem Hufe des Ochsen. Die Querschnitte der Rinden waren Schnitte senkrecht zur Länge des Stamms, und der Querschnitt des Hufes war ein Schnitt senkrecht zur Länge der Sohle des Hufes. Bei den erwähnten Wurzeln und Rinden waren die Ellipsen der Querschnitte weniger gestreckt, als diejenigen der Längsschnitte, bei dem Hufe war es grade umgekehrt

Werden die Ergebnisse der angeführten Versuche zusammengefafst, so lassen sie sich in folgenden zwei Sätzen aussprechen: 1) Wie in den Krystallen mit Ausnahme derjenigen des regulären Systems ist auch in allen organischen Körpern die Wärmeleitungsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden; und 2) die isotherme Fläche in den organischen Körpern ist bald ein Umdrehungsellipsoïd, wie bei den Krystallen des rhombischen, des monoklinischen und des triklinischen Systems.

IX. *Ueber den Feldspath vom Näröedal in Norwegen; von C. Rammelsberg.*

Vor einiger Zeit beschrieb Prof. vom Rath den Feldspath aus dem Norit des Näröedal in Norwegen [1]), welcher sehr deutliche Zwillingsstreifung und ein V.-G. = 2,714 besitzt. Die Analyse erwies ihn als einen Kalk-Natronfeldspath mit vorherrschendem Kalk (etwa 15 Proc.) und nur wenig Natron (1,86 Proc.), allein das gefundene Verhältnifs der Bestandtheile erlaubte nicht, diesen Feldspath, gemäfs dem von Tschermak aufgestellten Gesetze, als eine Mischung von Kalkfeldspath (Anorthit) und Natronfeldspath (Albit) zu betrachten. v. Rath zog daher die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes in Zweifel und suchte die Selbstständigkeit der Labradorconstitution, wenigstens für diesen Feldspath, wiederherzustellen.

Auf Tschermak's Veranlassung übergab v. Rath demselben eine Probe des Materials, welche von E. Ludwig in Wien analysirt wurde. Dieser fand fast doppelt soviel Natron (3,3 Proc.), auch mehr Thonerde, jedoch weniger Kieselsäure. Auf Grund dieser Untersuchung erklärte Tschermak den Feldspath vom Näröedal, im Einklang mit seinem Gesetz, für eine Mischung von 25 Proc. Albit und 75 Proc. Anorthit [2]).

Prof. v. Rath nahm hieraus Anlafs, Kieselsäure, Thonerde und Kalk abermals zu bestimmen, und erhielt für dieselben nahe gleiche Werthe wie früher [3]).

Bei dieser Lage der Sache bat mich mein verehrter Freund Rath unter Zusendung einiger Grm. des Mineralpulvers, jene drei Bestandtheile zu bestimmen Bei Mitthei-

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 424.

2) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. v. 1. Juli 1869, und ferner: Diese Ann. Bd. 138. S. 162.

3) Diese Ann. Bd. 138, S. 171.

lung des Resultats machte ich ihn darauf aufmerksam, dafs eine wiederholte Natronbestimmung unerläfslich, und dafs eine *genaue* Thonerdebestimmung nur bei dieser Gelegenheit möglich sey, wo die Kieselsäure zuvor (durch Fluorwasserstoff) fortgeschafft wäre. Er entsprach bereitwillig meinem Anerbieten, auch diesen Punkt zu erledigen, durch Mittheilung der Substanz, und bei dieser zweiten Analyse fand ich den Natrongehalt genau ebenso, wie ihn Ludwig gefunden hatte.

Ich stelle hier die sämmtlichen Analysen zusammen, nach Abrechnung des Glühverlusts (0,15 Proc. in I, 0,65 in IV).

	Rath		Rg.		Ludwig
	I.	II.	III.	IV.	V.
Na^2O	1,86			3,29	3,30
CaO	15,65	16,23	15,33	14,67	15,10
AlO^3	31,35	30,77	32,50	32,27	33,26
SiO^2	51,32	51,78	51,35	(49,77)	48,94
	100,18			100	100,60.
Oder					
Na	1,38			2,44	2,45
Ca	11,18	11,59	10,95	10,48	10,78
Al	16,68	16,37	17,29	17,17	17,69
Si	23,95	24,16	23,96	23,22	22,84.

In II und III würde die Natronmenge, wenn man sie aus dem Verlust berechnen wollte, gar nur 1,22 resp. 0,82 Proc. betragen. Ich habe also zunächst zu erklären, worauf die Differenzen in meinen beiden Analysen (deren Material nach Rath's Versicherung gleichartig war) beruhen. Die Kieselsäure ist in IV (Anal. mit HFl) aus dem Verlust bestimmt. Da an eine *absolut* genaue Bestimmung des Na, Ca und Al nicht zu denken ist, da kleine Verluste unvermeidlich sind, diese Verluste aber auf den indirekt bestimmten Bestandtheil fallen, und seine wahre Gröfse erhöhen, *so kann die Kieselsäure jedenfalls nicht mehr als* $49\frac{3}{4}$ *Proc. ausmachen*, eher etwas weniger, und ein höherer Gehalt, mehr als

50 Proc., wie ihn die drei ersten Analysen zeigen, ist eben zu hoch, da 49.77 schon ein Maximum ist.

Handelt es sich um eine *genaue* Trennung von Kieselsäure und Thonerde, so stöfst man auf erhebliche Schwierigkeiten, und ich behaupte, auf vielfache eigene Erfahrungen gestützt, dafs eine solche genaue Trennung und Bestimmung beider überhaupt nicht möglich ist, wenn man ein Silikat in bekannter Weise durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufschliefst. Weder die Kieselsäure, noch die Thonerde sind rein, wenn man sie sorgsam prüft, jene hinterläfst, mit Flufssäure abgedampft, immer einen Rückstand, der Thonerde, Kalk (Magnesia), und selbst Alkali enthält, und mit der Thonerde steht es fast noch schlimmer. Ermittelt man nun noch die kleinen Mengen Kieselsäure, die in der sauren Auflösung enthalten sind, und der Thonerde, dem Kalk etc. folgen, so ist es begreiflich, dafs man weit eher zuviel als zu wenig Kieselsäure finden wird. Derselbe Umstand war es ja, welcher die Bisilikatnatur der Hornblenden so lange verkennen liefs.

Ist also die Substanz der fünf Feldspathanalysen eine und dieselbe, so erreicht der Gehalt an Kieselsäure nicht 50 Proc., und die Zahlen in I, II und III sind zu grofs.

Die Extreme bezüglich der Kieselsäure und Thonerde bieten die Versuche II und V dar. Aber die Summe beider (82,55 und 82,20) differirt nur um 0,35.

Wenn aber unter Voraussetzung der Identität der Substanz die Kieselsäure nicht ganz 50 Proc. beträgt, wie steht es mit der Natronbestimmung in der ersten Analyse?

Niemand hat ein Recht, Rath's Angabe zu bezweifeln. Deshalb mufste die Vermuthung entstehen, die Substanz der Analysen sey nicht identisch, die Feldspathmasse sey nicht homogen, beide Natronmengen seyen das Resultat gleich zuverlässiger Bestimmungen. Hierüber liefs sich durch Behandlung mit Säuren Aufschlufs erwarten, und so habe ich eine gröfsere Menge des Gesteins, welches Rath mir übergab, und von welcher das Material zu den früheren Analysen entnommen war, als Pulver mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die Kieselsäure von dem Unzersetzten durch

Kochen mit kohlensaurer Natronlösung getrennt, bevor beide getrocknet waren. Ich erhielt:

Unzersetzt	44,64		
$Si\,O^2$	28,00	=	50,38
$Al\,O^3$	18,20		32,87
$Ca\,O$	7,87		14,21
$Na^2\,O$	1,65		2,98
	100,36		100,64.

Der zersetzte Antheil hat also die Zusammensetzung des Ganzen. Letzteres ist also kein Gemenge, was auch mit der Beobachtung vollkommen im Einklang steht.

Prof. v. Rath hat, nach Kenntnifsnahme dieser Erfahrungen, mir gegenüber sich dahin ausgesprochen, dafs auch er an der homogenen Natur der Feldspathsubstanz nie gezweifelt habe, dafs er aber allerdings einen Verlust bei seiner Natronbestimmung als möglich erachte. Erst durch diese allein berechtigte Selbstkritik wird es erlaubt seyn, Ludwig's und meine Analyse als den Ausdruck der Zusammensetzung des Näröedaler Feldspaths hinzustellen.

Nun ist das Atomverhältnifs

	Al : Si	Na : Ca	Ca : Al	$\overset{''}{R}$: Al [1])
IV.	1 : 2,57	1 : 2,45	0,8 : 1	1 : 1
V.	1 : 2,52	1 : 2,5	0,83 : 1	1 : 1.

Geht man von dem einfachen Verhältnifs Na : Ca = 1 : 2,5 = 2 : 5 aus, so hat man eine Mischung von 1 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit

$$Na^2\,Al\,Si^6\,O^{16}$$
$$5\,(Ca\,Al^6\,Si^2\,O^8)$$
$$= Na^2\,Ca^5\,Al^6\,Si^{16}\,O^{56}$$

berechnet zu

$Na^2\,O$	3,23	=	27,4 Albit
$Ca\,O$	14,60		72,6 Anorthit
$Al\,O^3$	32,11		
$Si\,O^2$	50,06		
	100.		

Es mufs dann Al : Si = 3 : 8 = 1 : 2,66 (gef. 2,57 Rg.) seyn.

1) $\overset{''}{R} = Ca + \frac{Na}{2}$.

Tschermak's Annahme von 25 Albit und 75 Anorthit ist nicht ganz correct; sie würde das Mol.-Verhältnifs beider $= 5:28$ ergeben, d. h. $Na:Ca = 1:2,8$ ($Al:Si = 1:2,6$) statt $1:2,5$.

Der Feldspath vom Näröedal entspricht also dem für die Kalk-Natronfeldspathe von Tschermak aufgestellten Mischungsregel. Er steht an der Gränze von Anorthit und Labrador, in dem Sinne, wie diese Namen gewöhnlich genommen werden, und sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf jenen Punkt.

X. *Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme sehr geringer Brechbarkeit; von Carl Schultz-Sellack.* [1])

Die Absorption, welche Licht und Wärme bei der Durchstrahlung von Stoffen in gewöhnlicher Temperatur erfahren, ist in den wenigsten Fällen charakteristisch in dem Maafse, wie es die Absorption und Emission der glühenden Gase ist. Einige gefärbte Gase, die Verbindungen von Yttrium, Didym und anderen zeigen im sichtbaren Theil des Spectrums hervortretende Absorptionsstreifen; für die meisten Stoffe ist die Farbe nur ein unvollkommenes Merkmal.

Die nicht sichtbaren Wärmestrahlen werden, nach den Versuchen von Masson und Jamin, von den durchsichtigen Stoffen im Allgemeinen um so stärker absorbirt je geringer ihre Brechbarkeit ist; die im Spectrum dem Roth zunächst liegenden dunklen Strahlen werden von den meisten durchsichtigen Substanzen durchgelassen. Die von Kohlenrufs bei 100° ausgestrahlte Wärme wird von fast allen Stoffen so stark absorbirt, dafs schon Schichten von mäfsiger Dicke für dieselbe undurchdringlich sind. Die Kohlen-

1) Bisher blofs: Carl Schultz. (P.)

rufswärme von 100°, welche spectral noch nicht untersucht ist, mufs deshalb aus Strahlen von bedeutend geringerer Brechbarkeit als die rothen bestehen. In dünnen Schichten, von weniger als 0,5^{mm}, respective 0,1^{mm} Dicke, sind, wie Melloni[1]) gezeigt hat, viele Stoffe, wie Glas, Gyps, Glimmer, in äufserst dünner Schicht selbst Kohlenrufs, für diese Wärme merklich durchlässig. Auch dünne Wasserschichten, Seifwasserlamellen oder capillare Schichten zwischen parallelen Flufsspathplatten, lassen, nach des Verfassers Beobachtung, die Rufswärme sehr reichlich hindurch.

Die Absorptionscoëfficienten für alle von dieser Quelle ausgesendeten Wärmearten sind aber bei diesen Stoffen so grofs, dafs durch eine Dicke von mehr als 1^{mm} ein beträchtlicher Antheil von Wärme nicht mehr hindurchgeht. Nur Steinsalz, Flufsspath, Schwefel absorbiren, nach Melloni's Beobachtungen, Theile der Kohlenrufswärme in so geringem Verhältnifs, dafs dieselben dicke Schichten dieser Stoffe durchdringen; die gleiche Eigenschaft hat der Schwefelkohlenstoff, die Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, das Brom, nach Tyndall[2]), der Sylvin nach Magnus[3]), und wahrscheinlich der Zweifach-Chlorkohlenstoff[4]). Diese Stoffe sind zum Theil Elemente, anderentheils Chloride, ein Fluorid und ein Sulphid.

Ich habe gefunden, dafs nicht nur *alle Chlorverbindungen*, sondern auch *Brom-, Jod-, Fluorverbindungen der einfachen Stoffe* und auch eine Anzahl *Sulphide*, welche in dem für diese Untersuchung erforderlichen Zustande erhalten werden konnten, dieselbe Eigenschaft besitzen, *einen beträchtlichen Theil der Rufswärme hindurchlassen.* Die Färbung dieser Stoffe hat also etwas Gemeinsames in Beziehung auf den äufsersten Theil des Spectrums.

Als Assistent von Hrn. Prof. Magnus hatte der Verfasser Gelegenheit, den thermoelektrischen Apparat Desselben

1) *Thermochrôse p.* 191.
2) *Phil. Transact.* 1862, *p.* 67; 1866, *p.* 83.
3) Berl. Monatsber. 1868, S. 307.
4) *Barrett, Phil. Mag.* XXXVI, *p.* 208.

zur Ermittelung der in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen zu benutzen. Als Wärmequelle diente ein mit Kohlenrufs überzogener, durch Wasserdampf geheizter Metallwürfel und eine Scot'sche Leuchtgasflamme; die Zahlen sind aus den Ablenkungen des Spiegelgalvanometers procentisch auf den Werth der directen Strahlung berechnet.

Durchstrahlte Substanz	Dicke	Durchgehende Wärmemenge Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Chlorsilber (Ag Cl)	3mm	46 Proc.	30 Proc.
Bromsilber (Ag Br)	3	45	42
Bromkalium (K Br)	3	16	13
Jodkalium (K J)	3	11	10
Kryolith ($Al_2 Na_6 Fl_{12}$)	10	7	23
Zinkblende (Zn S)	5	29	23
Schwefelarsen ($As_2 S_3$)			
mit Schwefel	0,8	21	26
do. do.	3	8	12
Glasiges Selen	0,4	50	36
do.	3	16	5.

Die nicht zur Thermosäule gelangende Wärme geht nur zum Theil durch Absorption, zum Theil durch regelmäfsige Reflexion und durch Diffusion verloren. Der wahre Werth der Absorption mufs also im allgemeinen geringer seyn als ihn die mitgetheilten Zahlen angeben, welche überdiefs wegen der unbekannten Zusammensetzung der angewendeten Wärme nicht die Bedeutung von ermittelten Constanten haben können.

Von den untersuchten Stoffen waren vollkommen homogen nur die Zinkblende, von welcher Hr. Prof. Rose mir eine ausgezeichnet klare, schwach gelb gefärbte Platte zur Untersuchung übergab, und das glasige Selen, welches durch Schmelzen und Pressen zwischen dünnen Glastafeln in spiegelnden Platten erhalten war. Die Kryolithplatte, welche ich Hrn. Dr. Krantz in Bonn verdanke, war in der Masse ziemlich klar, aber doch voll feiner Risse.

Chlorsilber und Bromsilber werden durch Schmelzen im

Chlor-, respective Bromdampfstrom als vollkommen glasklare Massen erhalten, denen man durch Umschmelzen zwischen dünnen Glasplatten glatte Oberflächen geben kann. Die Salze haften an dem Glase aufserordentlich fest; erwärmte concentrirte Salpetersäure, welche die Salze selbst nicht merklich angreift, zieht sich aber capillar zwischen das Glas und das Silbersalz und bewirkt die Trennung. Das Chlorsilber erscheint vollkommen farblos, das Bromsilber hell bernsteingelb; geschmolzen und stärker erhitzt sind beide Salze dunkelbraun.

Durch Schmelzung erhaltene Platten von Chlornatrium lassen, wie schon Knoblauch fand [1]), die Rufswärme hindurch. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium geben geschmolzen, glasklare Massen, wenn die Substanzen in klaren Krystallen angewendet werden, wie man dieselben durch sehr langsames Verdunsten der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Durch das Zusammenziehen beim Erstarren bilden sich indessen meist zunächst der erstarrenden Oberfläche Hohlräume und Bläschen, so dafs die Platten niemals völlig homogen und durchsichtig sind. Jodsilber erstarrt zunächst zu einer hellgelb durchsichtigen glasigen Masse, welche aber bei weiterem Erkalten plötzlich trübe wird. Aehnlich verhalten sich Chlorblei und andere Haloïdsalze; das Chlorblei färbt sich beim starken Erhitzen im Chlorstrom nicht dunkel.

Glasiges Selen wurde in der angegebenen Weise in Platten erhalten; Platten von weniger als 1^{mm} Dicke lassen von dem leuchtenden Spectrum des directen Sonnenlichtes nur eine ziemlich schmale Bande im alleräufsersten Roth hindurch, Platten von mehr als 2^{mm} Dicke lassen auch das intensive Sonnenlicht nicht mehr wahrnehmbar durchdringen. Das durch fortgesetztes Erwärmen des glasigen Selens auf 150^{0} erhaltene krystallinische Selen ist selbst in dünnen Schichten für Licht und Wärme undurchdringlich.

In derselben Weise wurden Platten erhalten aus einer Mischung von Schwefelarsen mit Schwefel. Diese Mischun-

1) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 177.

gen, wenn sie nicht mehr als höchstens 3 Th. Schwefel auf 1 Th. Dreifachschwefelarsen enthalten, erstarren zu amorphen glasigen Massen von gelbbrauner Farbe, welche bei großem Schwefelgehalt erst nach Wochen hart und spröde werden.

Eine Anzahl flüssiger Verbindungen und Auflösungen von Stoffen, welche fest nicht in geeignetem Zustande erhalten werden konnten, wurden in einem mit planparallelen, 2^{mm} dicken Steinsalzplatten verschlossenen Glasgefäſs in 8^{mm} dicker Schicht untersucht.

Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen geben die durch das gefüllte Gefäſs hindurchgehende Wärme in Procenten von der durch das leere Gefäſs hindurchgehenden Menge, und ergeben deshalb noch weniger als die in der ersten Tabelle aufgeführten absoluten Werthe der Absorption.

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Zinnchlorid ($Sn\,Cl_4$)	44 Proc.	80 Proc.
Schwefelchlorid ($S\,Cl_2$)	41	95
Schwefelkohlenstoff ($C\,S_2$)	50	51
Phosphor in Schwefelkohlenstoff	52	57
Zinnjodid ($Sn\,J_4$) in Schwefelkohlenstoff	44	47
Dreifachchlorkohlenstoff ($C_2\,Cl_6$) in $C\,S_2$	5	38
Chloroform ($C\,H\,Cl_3$)	2	30
Aethylenchlorid ($C_2\,H_4\,Cl_2$)	0	12
Aethyljodid ($C_2\,H_5\,J$)	0	12.

Die Phosphorlösung enthielt auf 10 Th. Phosphor nur 1 Th. Schwefelkohlenstoff, die Lösung von Zinnjodid 1,5 Th. $Sn\,J_4$ und 1 Th. $C\,S_2$, die Lösung von Chlorkohlenstoff 1 Th. $C_2\,Cl_6$ und 4 Th. $C\,S_2$.

Die Stoffe, welche für die Rufswärme atherman sind, wie Paraffin, Kampher und andere, sind auch in Schwefelkohlenstofflösung atherman; umgekehrt darf man aus der

Diathermasie der Lösungen wohl auf die Diathermasie der gelösten Stoffe schliefsen.

Nach den vorstehenden Versuchen ist es wahrscheinlich, dafs *die Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen aller Elemente in fester oder flüssiger Form für die Kohlenrufswärme von* 100° *theilweise diatherman sind*; *ebenso viele Sulphide*. Die Haloïdverbindungen complexer Radicale, von Ammonium, Aethyl, Aethylen usw. scheinen die Eigenschaft der Verbindungen der Elemente nicht zu theilen. Die Sauerstoffverbindungen dagegen, wie Wasser, Borsäure, arsenige Säure sind meistens starke Absorbenten dieser Wärme. Von den Elementen sind die sogenannten Metalloïde für die Rufswärme anscheinend gut durchlässig; vielleicht ist auch der Kohlenstoff, als schwarze Kohle ein sehr starker Absorbent der Wärme, als Diamant für die Rufswärme diatherman. Die Metalle Gold und Silber sind selbst in durchsichtigen Blättchen für dunkle Wärme opak, wie schon Knoblauch[1]) beobachtet hat.

Man hat früher angenommen, dafs alle Stoffe die dunkle Wärme um so stärker absorbiren, je geringer ihre Brechbarkeit ist, die Wärme von dunklen Wärmequellen stärker als die von leuchtenden. Eine Ausnahme hiervon machte nach Melloni's Beobachtung[2]) nur der Kohlenrufs in sehr dünner Schicht; derselbe absorbirt umgekehrt die Wärme von leuchtenden Quellen stärker als die von dunklen. Dasselbe Verhalten zeigen in hervortretender Weise eine Anzahl der in der ersten Tabelle aufgeführten Stoffe: Selen, Zinkblende, Chlorsilber.

Diese Stoffe müssen also für gewisse Wärmearten, zwischen den äufsersten dunklen Strahlen welche sie durchlassen und dem Roth im Spectrum ein hervortretendes Absorptionsvermögen haben, also Absorptionsbanden im dunklen Theil des Spectrums zeigen.

Berlin, Juni 1869.

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 161.
2) *Ann. d. chim. t.* 72, *p.* 40.

XI. *Auffindung von Diamanten in Böhmen.*

Hr. Dr. A. Schafarik, Prof. d. Chemie am böhmischen polytechnischen Landesinstitute, veröffentlicht unter d. 15. Jan. dieses Jahres in einer Prager Zeitung folgende, uns mitgetheilte Nachricht.

Acht Meilen nordwestlich von Prag, zwischen der Eger und dem Mittelgebirge, liegen westlich von Libochovitz die Granatgruben von Dlaschkovitz, welche dem Grafen von Schönborn gehören, seit langem ausgebeutet werden und schon lange wissenschaftlich bekannt und von Prof. A. E. Reufs beschrieben sind. Etwa ½ bis 1 Klafter unter dem Acker- und Lehmboden liegt dort auf den horizontalen Schichten des Plänerkalkes eine Reihe ausgedehnter flacher Mulden, die sich vom Basaltgebirge nach dem Flusse zu senken und von einer 1 bis 2 Klafter mächtigen Geröllschichte ausgefüllt sind. Das Gerölle besteht vorwiegend aus Brocken von Basalt, daneben noch Gneis, Sandstein, Plänerkalk, und ist gemengt mit Sand und Grus. Letzterer führt neben vorwiegenden Quarzkörnern auch kleine Körner verschiedener Edelsteine, namentlich Pyrop (sogenannten böhmischen Granat), Zirkon, Spinell (sowohl rothen — sogenannten Rubis-Balais, als schwarzen — sogenannten Pleonast), Korund (gewöhnlich blaugrau, unreinen sog. Sapphir), Chrysolit, und (selten) Turmalin. Von diesen wird nur der Pyrop durch Graben, Waschen und Auslesen des Sandes gewonnen und verschliffen, die übrigen wegen ihrer Unreinheit nicht beachtet; höchstens gelangt hie und da etwas davon in Mineraliensammlungen. Die Frau Gräfin von Schönborn läfst indefs die seltenen, etwas ansehnlicheren Exemplare der letztgenannten Edelsteine sammeln, schleifen und zu kleinen Bijoux fassen, um sie als böhmische Souvenirs zu verwenden, deren Hauptwerth natürlich in ihrer relativen Seltenheit liegt. Unlängst kam nun unter mehren derlei Steinchen eins in die Schleiferei, welches die Aufmerksamkeit der

Steinschleifer dadurch erregte, dafs es nicht nur vom Smirgel nicht angegriffen wurde, sondern im Gegentheile die Schleifscheibe angriff. Der Glanz des Steinchens erregte die Vermuthung, dafs es Diamant sey. Hr. Hauptkassier Mašek brachte dasselbe nach Prag zu Hrn. Professor Krejčí. Mein Kollege zeigte mir den Stein am 12. d. M. und bat mich, ihn chemisch zu untersuchen, da diefs doch die meiste Sicherheit gebe. Es war uns zwar beiden unwahrscheinlich, dafs der Stein Diamant sey, wahrscheinlicher Korund oder Chrysoberyll; um ihn jedoch nicht ohne Noth zu beschädigen, beschlofs ich, vorher die physikalischen Eigenschaften genau zu untersuchen. Nachdem eine vorläufige Bestimmung des specifischen Gewichtes ein ungünstiges Resultat ergeben hatte, nahm ich den Stein nach Hause, um seine Härte zu prüfen. Er ritzte Topas, Zirkon, Spinell und Chrysoberyll mit Leichtigkeit; hierauf nahm ich einen blauen sibirischen Korund (den härtesten Stein nächst Diamant), auch dieser wurde tief und kräftig geritzt. In gröfster Spannung ergriff ich nun einen braunen ostindischen Diamant und versuchte das Steinchen zu ritzen, aber nach längerem kräftigen Reiben blieb dasselbe *gänzlich unversehrt. Es war somit Diamant.* Sogleich eilte ich in mein Laboratorium und nahm nochmals mit möglichster Sorgfalt das specifische Gewicht; im Mittel aus zwei Versuchen fand ich 3,53, vollkommen dasjenige des Diamants. Auch die übrigen physikalischen Versuche ergaben die Eigenschaften des Diamants. Die chemische Untersuchung war überflüssig geworden.

Der erste böhmische Diamant, von mir als solcher erkannt, wiegt genau 57 Milligrammen oder ¼ Karat, ist licht weingelb, und hat annähernd Würfelform mit stark verstümmelten Ecken und Kanten, auch sehr unebenen, aber dennoch glatten und glänzenden Flächen. Der kleinste Durchmesser ist 2½, der gröfste 4 Millimeter; auf der einen Seite besitzt er einen einspringenden Winkel, was beweist, dafs er ein unvollkommen ausgebildeter Zwillingskrystall ist; auf einer zweiten Fläche trägt er mehre tiefe scharfkantige glatte Eindrücke von anderen Krystallen, in deren Nähe er

sich gebildet hat; unter einem starken Mikroskope sieht man die Mehrzahl der Flächen von zahlreichen parallelen Streifen (Krystallkanten) bedeckt, gemengt hie und da mit dreieckigen Vertiefungen und spiegelglatten, aufserordentlich glänzenden vorragenden Octaëderflächen (bis 0,2 Millimeter grofs). Durch Reiben wird der Stein stark positiv elektrisch. Beim Erwärmen auf etwa 150° konnte ich im Dunkeln keine Phosphorescenz bemerken; aber diese kann beim Aufkitten behufs des Schleifversuches durch die Erhitzung zerstört worden seyn. Im polarisirten Lichte spielt er Farben, wie schon Hr. Prof. Krejči bemerkt hatte, was sonst octaëdrisch krystallisirte Körper nicht thun; aber schon Sir David Brewster hat diese Anomalie beim Diamanten beobachtet, und auch ich fand, dafs ein kleiner grüner Diamant aus Brasilien, den ich zum Vergleiche nahm, noch stärkere Farben zeigte, als unser böhmischer. Mikroskopische Höhlungen oder Einschlüsse konnte ich nicht bemerken. Was die Härte betrifft, so sind bekanntlich nicht alle Diamanten gleich hart; es giebt welche, die jedem Schliffe widerstehen (holländisch Divelsteene, d. i. Teufelsteine genannt). Der ostindische gilt für härter als der brasilianische, und wird daher vorwiegend zum Glasschneiden verwendet. Es ist nun interessant, dafs der böhmische hierin dem ostindischen gleicht; die beiden hatten einander nichts an; während dagegen ein spitziger brasilianischer Splitter, womit ich unseren Stein anhaltend und stark rieb, gänzlich seine Spitze verlor, ohne dafs der böhmische Stein unter dem Mikroskope eine Spur eines Ritzes zeigte.

Diamanten wurden bisher gefunden: 1) in Ostindien, und zwar in zwei getrennten Gegenden Vorderindiens, ferner auf den Molucken: Borneo, Celebes, Java — dort überall seit den ältesten Zeiten; 2) in Brasilien, seit 1728 bekannt; 3) am Ural 1829, während Humboldt's sibirischer Reise, zuerst in Krestowozdwižensk, östlich von Perm, also auf *europäischer* Seite, später (bis 1839) noch an drei anderen Orten, wovon 1 auf europäischer, 1 auf asiatischer Seite, 1 in dem ganz vom Gebirge umschlossenen Thale von

Miask, berühmt durch seinen Mineralreichthum; 4) bald nachher in Mexico (Sierra Madre); 5) in Nordamerika, 1847 bis 1850 in Carolina und Georgia, später in Californien; 6) in Australien (Colony Victoria) 1860; 7) endlich 1867 in Südafrika, nördlich von der Capcolonie. Hieran reiht sich als 8) und erste, eigentlich europäische Fundstätte Böhmen. Dieselbe ist wichtig für die Frage nach dem räthselhaften Ursprunge des Diamanten, welchen Brewster, Liebig und andere bedeutende Forscher in der organischen Natur zu suchen geneigt sind, weil Diamant bis jetzt nur in älteren sedimentären Schichten vorkommt und bei sehr starker Hitze verkohlt; in Dlaschkovitz haben wir ihn gesellt mit Mineralien, welche entschieden ursprünglich im plutonischen Basalt eingewachsen waren, finden auch nirgends in der Nähe jene Gesteine, welche den brasilischen, uralischen und indischen Diamant begleiten. Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Bei dem skeptischen Zuge unserer Zeit mufs man auf Zweifel am Dlaschkovitzer Funde gefafst seyn; auch über die ersten uralischen Funde wurde ausgestreut, man habe absichtlich geschnittene brasilische Steine dem Sande beigemengt, und doch sind laut eines Berichtes des berühmten Montanisten Zerrenner, Inspector der Krondiamantwäschereien, 1829 bis 1847 daselbst 64 verschiedene rohe Diamanten gefunden worden. Ueberlassen wir also die Zweifler dem Zweifel und uns der Freude am Funde, welchem nun, bei einmal geweckter Aufmerksamkeit, gewifs früher oder später andere folgen werden, sicher nicht häufige, sonst wären sie schon früher geschehen [1]).

1) Mit Bezug auf die Notiz des »Prager Abendblattes«, wonach der Třiblicer Stein nichts als Zirkon seyn soll, nur so viel: Zirkon ist in Třiblic fast so häufig wie Pyrop, aber Härte und specifisches Gewicht sind so verschieden von jenen des Diamantes, dafs nur ein *Dilettant* sich durch Zirkon täuschen lassen kann.

XII. *Erste Entdeckung der Wärmewirkung der Mondstrahlen.*

Die Frage, ob die Mondstrahlen eine Wärmewirkung ausüben, von der man glauben sollte, sie wäre durch die Versuche von Melloni i. J. 1846 zur Genüge bejaht worden [1]), ist in neuerer Zeit veranlafst durch Versuche von Marié-Davy, der diese Wirkung anfangs in Zweifel stellte [2]), später aber doch wiederum einräumte [3]), Gegenstand abermaliger Verhandlungen und geschichtlicher Erörterungen [4]) gewesen, welche letztere Hr. Zantedeschi dahin ergänzt hat [5]), dafs nicht Melloni, sondern Geminiano Montanari der erste Entdecker der Mondswärme sey. Derselbe habe sie mittelst gewöhnlicher Thermometer, Linsen und Spiegel dargethan und in seinem Werke: *L'astrologia convita di falso*, 4° *Venezia* 1685, beschrieben, auch sey sie von Paolo Frisi in seinen *Opuscoli filosofici*, Milano 1781, bestätigt worden.

Eine fernere Bestätigung derselben liefern übrigens die neuere gründliche Untersuchung des Lord Rosse (*Philos. Magaz.* 1869 *Oct.*, *p.* 314) und die des Hrn. Baille (*Compt. rend. T. LXIX* (1869) *p.* 960). Ersterer findet, dafs sich die Mondwärme zur Sonnenwärme wie 1 : 79000 verhält, und Letzterer kommt zu dem Resultat, dafs der Vollmond im Sommer zu Paris eben so viel Wärme ausstrahle als eine schwarze Fläche von 100° C. in 35 Meter Entfernung von der Thermosäule.

1) Diese Ann. Bd. LXVIII, S. 220.
2) *Compt. rend. T. LXIX*, *p.* 705.
3) *Compt. rend. T. LXIX*, *p.* 922 *et* 1154.
4) *Volpicelli*, *Ib. p.* 920.
5) *Zantedeschi*, *Ib. p.* 1070.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1870. ANNALEN *No.* 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

I. *Thermochemische Untersuchungen;*
von Julius Thomsen.[1])

IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen.

Die Säuren des Bor, Silicium, Titan und Zinn gehören zu denjenigen, für welche die Basicität noch sehr unsicher ist, und deren Aequivalent nur auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Diese Säuren sind bis jetzt noch nicht auf thermischem Wege von andern Experimentatoren untersucht worden, und selbst ich habe vor 15 Jahren nur (diese Annalen Bd. 91, S. 88) die Borsäure und Kieselsäure einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

1. Die Borsäure.

Die Neutralisationsversuche mit der Borsäure sind wie die schon besprochenen Versuche ausgeführt und umfassen die Reaction von $\frac{1}{3}$ bis 6 Aequivalenten Borsäure (BO^3) auf ein Aequivalent Natron. Die Concentration der Lösungen war $\dot{Na} + 300\dot{H}$ und $\dddot{B} + 300\dot{H}$; in den Versuchen No. 102 bis 103, wo Borsäure auf doppelt borsaures Natron wirkte, ist die Concentration $\dot{Na}\dddot{B}^2 + 400\dot{H}$ und $\dddot{B} + 200\dot{H}$. In dem nachstehenden Detail der Versuche haben alle Zeichen dieselbe Bedeutung wie vorher.

1) Die drei ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 205 und 497 dies. Annal.

$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{1}{3}\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
96	$\dddot{B}$ 225gr	$\dot{Na}$ 675gr	18,2 18,5	18,140 18,218	18,630 18,355	19,455 19,260	863c 857	$\frac{1}{4}$	3440c

$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{2}{3}\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
97	360	540	18,8 18,8	18,350 18,350	18,368 18,210	19,870 19,765	1359 1369	$\frac{1}{5}$	6820

$(\dot{Na}\,Aq,\ \dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
98	450	450	18,2 17,0	17,900 16,830	17,425 17,250	19,491 18,865	1672 1668	$\frac{1}{6}$	10005

$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{4}{3}\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
99	$\dot{Na}$ 386	$\dddot{B}$ 514	17,8 17,8	18,000 17,885	18,245 18,063	19,750 19,605	1475 1470	$\frac{1}{7}$	10307

$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{5}{3}\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
100	337,5	562,5	18,5 18,5	18,055 18,030	18,903 18,723	20,052 19,933	1335 1339	$\frac{1}{8}$	10696

$(\dot{Na}\,Aq,\ 2\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
101	300	600	19,0 19,0	18,300 18,420	18,790 18,455	19,975 19,800	1229 1238	$\frac{1}{9}$	11101

$(\dot{Na}\,\dddot{B}^2\,Aq,\ 2\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
102	$\dot{Na}\,\dddot{B}^2$ 450	450	18,4 18,5	18,640 16,665	18,380 18,375	18,750 18,700	221 221	$\frac{1}{8}$	1768

$(\dot{Na}\,\dddot{B}^2\,Aq,\ 4\dddot{B}\,Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
103	300	600	18,5	18,580	18,355	18,655	206	$\frac{1}{12}$	2472

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_e - t_a) + (b + p)(t_e - t_b) + \frac{a^2}{450} q,$$

indem hier $p = 13^{gr}$ und $q = 0$.

Die Resultate verglichen mit meinen älteren Bestimmungen sind die folgenden:

m	$(\dot{N}a\ Aq,\ m\ \dddot{B}\ Aq)$	
	neue Versuche	ältere Versuche
$\frac{1}{3}$	3440c	3632c
$\frac{2}{3}$	6820	7272
1	10005	10024
$\frac{4}{3}$	10307	10472
$\frac{5}{3}$	10696	.
2	11101	11320
4	12869	.
6	13573	.

Die älteren Versuche, bei welchen ich bei weitem nicht die Genauigkeit erwarten konnte, welche ich jetzt erreiche, stimmen doch sehr gut mit den neuen Versuchen.

Wenn man aus der Wärmeentwickelung bei der Neutralisation *das Aequivalent der Borsäure* ableiten will, dann mufs man es, entsprechend der gewöhnlichen Annahme, als BO^3 annehmen; denn bei der Neutralisation des Natrons mittelst Borsäure steigt die Wärmeentwickelung fast proportional der Säuremenge bis diese BO^3 gegen ein Aequivalent Natron beträgt. Von diesem Punkte an fällt plötzlich der Zuwachs der Wärmeentwickelung bei steigender Säuremenge auf 10 bis 11 Proc. der vorhergehenden, und es ist demnach für BO^3 ein Bruch in der Linie, welche graphisch die Wärmeentwickelung darstellt. Ein ähnliches Verhalten haben alle die schon besprochenen Säuren gezeigt; sobald der Neutralisationspunkt erreicht worden ist, entsteht eine plötzliche Aenderung in der Wärmetönung.

Die Wärmeentwickelung durch einen Ueberschufs von Borsäure steigt allmählich mit der Menge der Säure; bei 2 Aequ. Borsäure beträgt sie 11 Proc. und bei 6 Aequiva-

lenten 35 Proc. mehr als die Neutralisationswärme; die Wärmeentwickelung scheint sich einem Maximum zu nähern, das aber wohl bedeutend höher liegt als dasjenige für 6 Aequ. Säure.

Dafs die Borsäure eine schwache Säure ist, zeigt schon ihr ganzes chemisches Verhalten, und es wird auch auf thermischem Wege völlig bekräftigt. Ich habe die *Avidität* der Säure auf gewöhnlichem Wege bestimmt durch die Einwirkung der Säure auf schwefelsaures Natron und umgekehrt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf borsaures Natron. Im ersten Falle zeigt sich, dafs die Borsäure fast gar nicht auf schwefelsaures Natron wirkt, im letzten Falle, dafs die Schwefelsäure die Borsäure fast vollständig aus ihrer Verbindung mit dem Natron verdrängt. Die Versuche sind die folgenden:

$(\dot{Na}\dddot{S}\,Aq,\ \dddot{B}\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
104	20°,2 20,2	20°,390 20,160	19°,935 19,940	20°,150 20,045	-8^c -3	$\frac{1}{6}$	-33^c

$(\dot{Na}\dddot{B}\,Aq,\ \dddot{S}\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
105	20,2 20,2	21,055 20,920	20,882 20,448	21,925 21,630	883 873	$\frac{1}{6}$	5268^c

Es ist in den Versuchen No. 104 $p = 13^{gr}$ und $q = 0$; in den Versuchen No. 105 ist $p = 10^{gr}$ und $q = 12^c$; in allen Versuchen ist $a = b = 450^{gr}$.

Dafs *die Avidität der Borsäure sehr gering* ist, geht aus diesen Versuchen hervor; sie läfst sich aber nicht genau bestimmen. Nach dem früher Entwickelten sollte die Differenz der Resultate No. 104 und 105 gleich seyn der Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Borsäure; man findet nun

$$15689^c - 10005^c = 5684^c$$
$$5268^c - (-33^c) = 5301^c.$$

Die letzte Differenz fällt demnach etwas niedriger aus als die

erste, etwa um $2\frac{1}{2}$ Proc. der Neutralisationswärme. Es ist dieses ein Verhalten, das ich bei mehreren schwachen Säuren beobachtet habe, und das darauf hinzudeuten scheint, dafs die entgegengesetzten Zersetzungen nicht genau denselben Grad erreichen. Ich werde später darauf zurückkommen.

2. Die Kieselsäure.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten der Kieselsäure sind mit Schwierigkeiten verknüpft wegen der Leichtigkeit, mit welcher die gelöste Kieselsäure coagulirt, sobald sie sich in neutraler Lösung befindet. Die Neutralisationsversuche wurden theils mit gelöster, theils mit gelatinirter Kieselsäure angestellt; es zeigte sich, was mich anfangs überraschte, dafs kein bemerkungswerther Unterschied in der Neutralisationswärme stattfindet, man mag gelöste oder gelatinirte Säure anwenden. Ebenso zeigte sich keine Wärmeentwickelung, wenn ich die Kieselsäure im Calorimeter selbst coaguliren liefs. Es scheint dieses alles darauf hinzudeuten, dafs die latente Lösungswärme der Kieselsäure jedenfalls sehr gering ist, was wahrscheinlich auch der Fall ist mit allen sich gelatinös ausscheidenden Körpern.

Die Kieselsäurelösung wurde aus einer Lösung von reinem kieselsaurem Natron, dessen Zusammensetzung aufs genaueste bestimmt worden war, dargestellt, indem die zur Sättigung des Natrons nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde. Die so gebildete Lösung, die für jedes Aequivalent Kieselsäure 133, 200 oder 400 Aequivalente Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit verschiedener Menge Natronlösung behandelt und die Wärmeentwickelung bestimmt. Gewöhnlich coagulirte die Kieselsäurelösung nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten, und der zweite der für jede Reaction gemachte Versuch ist deshalb gröfstentheils mit coagulirter Kieselsäure angestellt; es stellte sich kein bemerkbarer Unterschied in der Wärmetönung für diese zwei Zustände der Kieselsäure heraus.

Das Detail der Versuche ist das folgende:

No.	a	b		T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
				$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{1}{2}\ddot{Si}\,Aq)$						
	$\dot{Na}$	$\ddot{Si}$								
106	450	450		20,0 20,0	19,525° 19,550	19,670° 19,618	19,970° 19,940	349^c 333	1/4	1364^c
				$(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{Si}\,Aq)$						
107	450	450		20,2 20,2	19,450 19,465	20,082 20,065	20,505 20,490	679 667	1/4	2692
				$(\dot{Na}\,Aq,\ \frac{3}{2}\ddot{Si}\,Aq)$						
108	450	530		20,1 20,0	19,578 19,745	20,620 20,645	21,125 21,230	938 948	1/4	3772
				$(\dot{Na}\,Aq,\ 2\ddot{Si}\,Aq)$						
109	450	450		21,0 21,0	21,060 20,950	21,322 21,150	21,765 21,620	531 527	1/8	4232
				$(\dot{Na}\,Aq,\ 3\ddot{Si}\,Aq)$						
110	300	600		20,9 18,5	20,665 18,200	20,962 18,540	21,510 19,070	594 591	1/9	5332
				$(\dot{Na}\,Aq,\ 4\ddot{Si}\,Aq)$						
111 112	300	600		20,0 20,1	20,075 20,020	19,440 19,435	20,250 20,210	553 536	1/12	6534
				$(\dot{Na}\,Aq,\ 6\ddot{Si}\,A)$						
113 114	300	600		20,0 20,0	20,125 19,935	19,968 19,783	20,480 20,330	426 458	1/16	7956

Es ist in diesen Versuchen $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$.

In den Versuchen No. 111 bis 114 wurde ein ganz eigenthümliches Phänomen beobachtet. Die Temperatur t_c wurde wie gewöhnlich abgelesen, etwa 1 Minute nach stattgefundener Mischung der Flüssigkeiten; kurz nachher trat in allen vier Versuchen ein ziemlich plötzliches Herunter-

gehen der Temperatur ein, und diese wurde dann wieder constant einige Hundertelgrade unter der Temperatur t_e. Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders erklären als durch Eintreten einer Molecularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluſs des Natrons, ein Auftreten eines andern isomeren Zustandes. Dieses Verhalten wurde nicht in den 10 ersten Versuchen beobachtet, und die isomere Umänderung scheint demnach nur einzutreten, wenn das Aequivalentverhältniſs der Kieselsäure zum Natron 4 oder darüber ist. Die beobachteten Temperaturen t_d sind unten angegeben, ebenso wie die daraus abgeleiteten Werthe.

No.	t_d	r	pro Aeq.
111	20°,210	517°	6126°
112	20,175	504	
113	20,440	389	7390
114	20,300	431	

Es ist demnach bei der Reaction in den Versuchen No. 111 bis 112 eine Absorption von 408° und in den Versuchen No. 113 bis 14 eine Absorption von 566° eingetreten.

Die Unsicherheit, mit welcher die Resultate bezüglich der Neutralisation der Kieselsäure stets behaftet seyn werden, veranlaſsten mich einige Monate später die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten und analysirten Lösung zu wiederholen. Das Detail dieser Versuche war folgendes:

(Ṅa Aq, ½S̈i Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_e	r	s	pro Aeq.
	Ṅa	S̈i							
115	450	450	18°,4	18°,655	18°,535	18°,955	338°	¼	1342°
116			18,4	18,620	18,452	18,890	333		

(Ṅa Aq, S̈i Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_e	r	s	pro Aeq.
117	450	450	18,4	18,730	19,332	19,725	639	¼	2538
			18,4	18,490	19,220	19,540	630		

(Ṅa Aq, $\frac{3}{2}$S̈i Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_e	r	s	pro Aeq.
118	450	450	18,4	18,385	18,970	19,130	418	⅛	3324
			18,4	18,362	18,985	19,120	413		

$(\dot{N}a\ Aq,\ 2\ddot{S}i\ Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
	$\dot{N}a$	$\ddot{S}i$							
119	450	450	18°,5 18,5	18°,138 18,190	18°,938 18,825	19°,135 19,105	549c 551	$\frac{1}{8}$	4400c

$(\dot{N}a\ Aq,\ 4\ddot{S}i\ Aq)$

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
120 121	300	600	18,6 18,6	18,775 18,455	19,420 19,335	19,785 19,630	532 540	$\frac{1}{12}$	6432

Es ist in diesen Versuchen wie vorher $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$.

Auch in diesen Versuchen zeigten sich *isomere Umänderungen in der Kieselsäurelösung.* Erstens beobachtete ich in den Versuchen No. 120 bis 121 ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur der Mischung, nachdem sie schon einige Zeit auf der Temperatur t_c gestanden hatte; es betrug die Absorption pro Aequivalent Natron 270c. Zweitens beobachtete ich in den Versuchen No. 115 bis 116, dafs die Temperatur der Mischung einige Zeit constant blieb, etwa 0°,1 unter der Temperatur t_c, welche sie dann ziemlich plötzlich erreichte, wodurch eine Wärmeentwickelung von 368c pro Aeq. Natron eintrat. Bei dem entsprechenden Versuche No. 106 habe ich dieses Phänomen übersehen und nur das Maximum abgelesen.

Das ganze Phänomen erhält durch diese Wirkungen in entgegengesetzter Richtung ein höheres Interesse; wenn die Kieselsäuremenge *klein* ist ($\frac{1}{2}$ Aequ.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwickelung ein, welcher aber bald eine zweite *Wärmeentwickelung* folgt; umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge *grofs* wird (4 bis 6 Aequ.), tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine *Absorption* folgt. In den obigen Resultaten ist das Maximum angegeben: das Minimum berechnet sich aus folgenden Zahlen:

No.	t_e	r	pro Aeq.
115	18°,860	253c	974c
116	18,780	234	
120	18,765	514	6162
121	19,600	513	

Die Resultate der beiden Versuchsreihen weichen etwas von einander ab; es ist wohl aber kaum zu vermeiden, dafs solche Abweichungen eintreten, theils wegen der Schwierigkeit des Versuches selbst, theils wegen der eintretenden Isomeriephänomene. Die Resultate selbst und deren Mittel sind die folgenden.

α	($\dot{Na}$ Aq, α $\ddot{Si}$ Aq)		Mittel
½	1364c	1342c	1353c
1	2692	2538	2615
3/2	3772	3324	3548
2	4232	4400	4316
3	5332	.	5332
4	6534	6432	6483
6	7956	.	7956

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs *die Kieselsäure ein von den übrigen besprochenen Säuren ganz abweichendes Verhalten zeigt*; denn bei diesen zeigte sich eine Wärmeentwickelung, die der Säuremenge proportional wächst, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt; aber nach eingetretener Neutralisation hört dann die Wärmeentwickelung fast ganz auf, oder es tritt gar eine Wärmeabsorption ein.

Bei der Kieselsäure ist es ganz anders; freilich zeigt sich die Wärmeentwickelung ziemlich proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent ($Si\,O^2$) gegen ein Aequivalent Natron erreicht hat, aber sie fährt fort mit steigender Säuremenge und erreicht bei 6 Aequ. Kieselsäure eine Gröfse, die über 3mal so grofs ist als bei 1 Aequ. Säure, und das Maximum scheint bei weitem noch nicht erreicht bei dieser Gröfse. Die graphische Darstellung des Phänomens zeigt

uns eine hyperbolische Curve, deren Asymptote sich noch bedeutend von dem erreichten Maximum 7956^c entfernt.

Die Wärmeentwickelung bei 6 Aequ. Kieselsäure ist etwa nur die Hälfte derjenigen, welche wir als Neutralisationswärme der übrigen Säuren beobachtet haben, und die Neutralisationswärme der Kieselsäure bei 1 Aequ. Säure ist nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ derjenigen der übrigen Säuren. Von allen übrigen schon besprochenen Säure zeigt nur die Cyanwasserstoffsäure eine so geringe Neutralisationswärme wie die Kieselsäure; aber bei ihr ist das Maximum mit einem Aequivalent Säure erreicht, bei dieser steigt die Wärmeentwickelung fortwährend sehr bedeutend.

Ein Uebergang zwischen den übrigen Säuren und der Kieselsäure bildet gewissermaafsen die Borsäure; bei dieser erkennt man aber deutlich die eintretende Neutralisation bei dem Verhältnifs von 1 Aequ. Säure gegen 1 Aequ. Natron, denn von diesem Puncte an, wo die Wärmeentwickelung 10005^c oder 4mal so viel als die entsprechende der Kieselsäure beträgt, steigt die Wärmeentwickelung nur etwa $\frac{1}{10}$ so stark wie vorher, und bei 6 Aequivalenten Borsäure ist sie nur etwas über $\frac{1}{3}$ gestiegen, während wir bei 6 Aequ. Kieselsäure eine 3mal so grofse Wärmeentwickelung als die Neutralisationswärme gefunden haben.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dafs *die Kieselsäure keinen bestimmten Neutralisationspunkt besitzt*, was auch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung übereinstimmt. Wir haben in diesen Versuchen nur mit Massenwirkungen zu thun, analog denjenigen, welche ich später bei den Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser besprechen werde. Es sind dieses *die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen*, wie sie in der Berthollet'schen Theorie hervortreten. Die Wärmeentwickelung, welche den Procefs begleitet, ist eine hyperbolische Function, die ein bestimmtes Maximum erreichen kann für $x = \infty$. Derartige Functionen lassen sich mit einer gewissen Approximation durch eine rechtwinklige Hyperbel

ausdrücken, deren einer Zweig durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems geht, und deren Formel demnach

$$y = \frac{xC}{x+n}$$

wird, worin n und C constante Gröfsen sind. Ich habe schon in der Abhandlung I gezeigt, dafs die Wärmeabsorption bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron sich durch eine solche Formel hinlänglich befriedigend ausdrücken läfst, und ich werde jetzt zeigen, dafs sie auch auf obige Zahlenwerthe angewendet werden kann, obgleich die Approximation hier nicht so grofs werden kann wegen der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler.

Durch die Methode der kleinsten Quadrate findet man für die Function

$$y = (\dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{Aq},\ x\dddot{\mathrm{Si}}\,\mathrm{Aq}),$$

x die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure bezeichnet

$$C = 13410^c$$
$$n = \quad 4{;}27$$

und es berechnen sich dann folgende Werthe.

x	Versuch	Formel	Abweichung
$\frac{1}{2}$	1353^c	1406^c	$+\ 53^c$
1	2615	2545	$-\ 70$
$\frac{3}{2}$	3548	3487	$-\ 61$
2	4316	4279	$-\ 37$
3	5332	5535	$+203$
4	6483	6488	$+\ \ 5$
6	7956	7838	-118

Für die Werthe $x = 3$ und 6 sind die numerischen Abweichungen die gröfsten; es sind aber eben diese Werthe, welche nur durch die eine Versuchsreihe bestimmt worden sind und defshalb auch ungenauer seyn müssen als die übrigen, welche als Mittel aus zwei Versuchsreihen hervorgehen; die gröfste Abweichung beträgt aber dennoch nur 4 Procent. Der Werth $C = 13410^c$ zeigt, dafs die Wärmeentwickelung noch weit über die schon beobachtete steigen kann, wenn x oder die Kieselsäuremenge wächst, denn es ist 13410^c die Wärme für $x = \infty$. Es hat einiges Interesse,

dafs der Werth 13410^c mit der Neutralisationswärme der meisten Säuren zusammenfällt.

Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null, denn es entsteht bei der Reaction von 1 Aequ. Kieselsäure auf 1 Aequ. Chlornatrium (Versuch No. 122) eine Wärmeabsorption von nur 40^c, während bei vollständiger Zersetzung des Chlornatriums eine Absorption von etwa 11000^c eintreten würde; die Avidität der Kieselsäure ist demnach, ebenso wie die der Borsäure, höchstens ein Paar Tausendstel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Kieselsäure ist bekanntlich bedeutend leichter löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält als in Wasser. Neutralisirt man mittelst Chlorwasserstoffsäure genau eine Lösung des kieselsauren Natrons, so coagulirt die Lösung selbst bei sehr starker Verdünnung oft schon nach einigen Minuten; ist dagegen ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so bleibt Kieselsäure Tage lang in der Lösung. Es war demnach nothwendig zu untersuchen, ob eine thermische Reaction zwischen der Kieselsäure und der Chlorwasserstoffsäure stattfinde. Es wurde defshalb eine neutrale Lösung von Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und die eintretende Wärmeveränderung bestimmt. Ich gebe hier das Detail dieses Versuches und desjenigen zur Bestimmung der Avidität der Kieselsäure.

(Na Cl Aq, $\ddot{\text{Si}}$ Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
122	21°,6 21,6	21°,965 21,890	20°,625 22,100	21°,265 21,975	−11^c − 9	$\frac{1}{4}$	− 40^c

(H Cl Aq, $\ddot{\text{Si}}$ Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
123	21,8 21,8	21,650 21,712	22,058 21,850	21,890 21,815	+40 +41	$\frac{1}{4}$	+162

Es ist $a = b = 450^{gr}$; $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$.

Der Versuch No. 123 zeigt, dafs bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselsäure nach gleichen Aequi-

valenten eine schwache Wärmeentwickelung, 162^c pro Aequ., stattfindet.

Das *Siliciumchlorid* zersetzt sich bekanntlich unter bedeutender Wärmeentwickelung durch Wasser; ich habe durch den folgenden Versuch den Werth

$$(Si\,Cl^2,\ Aq) = 34620^c$$

gefunden. Es wurde eine durch A bezeichnete Menge Chlorsilicium in 900^{gr} Wasser gelöst. Die Berechnung des Versuches geschieht nach der Formel

$$9027\,(t_c - t_b)\,.\,\frac{85{,}1}{A},$$

worin 85,1 das Aequivalent des Siliciumchlorids ist. Das Detail ist folgendes

(Si Cl², Aq)

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	pro Aeq.
124	gr 2,820	° 16,6	° 16,8	° 16,645	° 17,907	1148	34643^c
	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	1899	34617

3. Die Zinnsäure.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet das destillirte Zinnchlorid, welches zur Zersetzung mit Wasser eine klare Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure bildet. Wird eine solche Lösung mit 1,2 und 4 Aequivalenten Natron versetzt, so läfst sich aus der entstehenden Wärmeentwickelung das Verhalten der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure einerseits und zum Natron anderseits berechnen. In den unten angegebenen Versuchen No. 125 bis 127 habe ich gefunden

α	(Sn Cl² Aq, α Na Aq)
1	12976^c
2	25639
4	30720

In dem ersten dieser Versuche, wo 1 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagirt, entsteht kein Niederschlag von

Zinnsäure; die Flüssigkeit wird aber schwach opalisirend und giebt nach Verlaufe eines Tages einen der Kieselsäure ganz ähnlichen gallertartigen Niederschlag; die Flüssigkeit reagirt noch *stark sauer*. In diesem Falle ist die Wärmeentwickelung 12976^c oder 746^c geringer als diejenige, welche eintreten würde, wenn die Flüssigkeit nur freie Chlorwasserstoffsäure enthalten hätte, denn für diese Säure ist die Neutralisationswärme 13740^c.

In dem zweiten Versuche, wo 2 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagiren, wird die Zinnsäure vollständig niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird *neutral*; in diesem Falle ist die Wärmeentwickelung 25936^c oder doppelt so groſs als im vorhergehenden Falle; wäre die Chlorwasserstoffsäure nicht an Zinnsäure gebunden gewesen, müſste die Wärmeentwickelung 2×13740^c gewesen seyn; die Differenz macht 1556^c, und diese Gröſse ist eben der Werth der Reaction von Zinnsäure auf Chlorwasserstoffsäure oder

$$(\ddot{Sn}\,Aq,\ 2H\,Cl\,Aq) = 1556^c.$$

In dem dritten Versuche, wo 4 Aequ. Natron auf die Zinnchloridlösung reagiren, entsteht eine völlig klare Lösung von *stark alkalischer* Reaction, und die Wärmeentwickelung ist 30720^c oder 4784^c gröſser als im zweiten Versuche. Diese Vermehrung der Wärmeentwickelung hat ihren Ursprung in der Reaction der Zinnsäure auf die zwei Aequivalente Natron, welche nicht durch Chlorwasserstoffsäure gebunden werden, und es ist demnach

$$(\ddot{Sn}\,Aq,\ 2\dot{Na}\,Aq) = 4784^c.$$

Aus dem letzten Resultate ergiebt sich, daſs *die Zinnsäure nur eine geringe Affinität zum Natron hat*; sie ist aber doch gröſser als diejenige der Kieselsäure, denn für diese Säure haben wir oben gefunden

$$(\ddot{Si}\,Aq,\ 2\dot{Na}\,Aq) = 2706^c.$$

Daſs die Zinnsäure ein ähnliches Verhalten gegen Natron wie die Kieselsäure zeigt, ist kaum zu bezweifeln; es ist aber nicht leicht es thermisch nachzuweisen, und ich habe es daher nicht versucht.

Aus den beiden ersten Versuchen geht hervor, dafs die Lösung des *Zinnchlorids in Wasser als eine Lösung von Zinnsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure* zu betrachten ist; denn die Flüssigkeit verhält sich gegen Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure, nur ist die bei der Neutralisation entstehende Wärmeentwickelung um etwa 6 Proc. geringer, was von der Affinität der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche wie oben angegeben 1556^c beträgt.

Das *Verhalten der Zinnsäurelösung gegen schwefelsaures Natron* erklärt sich vollständig aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron. Ich habe in der Abhandlung I gezeigt, dafs dieses Salz in wäfsriger Lösung durch Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Dieses ist nun eben der Fall, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser gesetzt wird; durch die Reaction des genannten Salzes auf die Chlorwasserstoffsäure der Lösung bilden sich Chlornatrium und freie Schwefelsäure, und die ihrem Lösungsmittel beraubte Zinnsäure schlägt sich nieder. Die Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron ist deshalb von einer *Wärmeabsorption* begleitet, welche hauptsächlich von der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure herrührt. Aus den unten angegebenen Versuchen No. 128 bis 129 geht hervor, dafs

$$(\mathrm{Sn\,Cl^2\,Aq,\ \dot{N}a\,\dddot{S}\,Aq}) = -1976^c$$

$$(\mathrm{Sn\,Cl^2\,Aq,\ 2\dot{N}a\,\dddot{S}\,Aq}) = -3088.$$

Die ganze Wassermenge beträgt im ersten Versuche 800 Aequivalente und im zweiten 1200 Aequivalente; im ersten Versuch, wo nur 1 Aequ. schwefelsaures Natron reagirt, findet die Fällung der Zinnsäure nur langsam statt, im zweiten Versuche, wo 2 Aequ. schwefelsaures Natron wirken, dagegen schnell. Bekanntlich kann man sich auch der *Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniaks zur Fällung der Zinnsäure* bedienen, aber die Fällung tritt oft erst nach Verlauf von 24 Stunden oder längerer Zeit ein, wenn

die Zinnsäure modificirt worden ist. Bei der begränzten Zeit, in welcher die calorimetrischen Versuche angestellt werden müssen, ist deshalb in diesen Fällen kaum ein Wärmephänomen zu beobachten. Die unten mitgetheilten Versuche No. 130 bis 131 geben:

$$(\text{Sn Cl}^2\text{ Aq, } 2\dddot{\text{S}}\text{ Aq}) = + 8^c$$

$$(\text{Sn Cl}^2\text{ Aq, } 2\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{N}}\text{ Aq}) = - 184,$$

die Reaction ist demnach ganz verschwindend klein.

Auf die Lösung des Zinnchlorids in Wasser zeigt ferner die Chlorwasserstoffsäure keine thermische Wirkung; auch eine Lösung von *Chlorkalium bringt keine bemerkenswerthe thermische Wirkung hervor*. Der unten angeführte Versuch No. 132 giebt

$$(\text{Sn Cl}^2\text{ Aq, K Cl Aq}) = - 126^c.$$

Dies Verhalten bietet ein gröfseres Interesse dar, weil bekanntlich das Zinnchlorid mit dem Chlorkalium ein bestimmtes Doppelsalz bildet. Ich untersuchte defshalb *die Bildung des Doppelsalzes, Sn Cl² + K Cl*, etwas näher. Es war für diese Untersuchung nothwendig den calorischen Werth folgender Reactionen zu bestimmen:

1) die Zersetzung des Zinnchlorids durch Wasser,
2) die Lösung des Chlorkaliums in Wasser,
3) die Lösung des Doppelsalzes in Wasser, und
4) die Reaction der beiden Chloride auf einander.

Dafs *die Reaction des Zinnchlorids auf Wasser* von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist, zeigt die unmittelbare Beobachtung: ich habe sie unten, Versuch No. 135 bis 136, bestimmt und gefunden

$$(\text{Sn Cl}^2\text{, Aq}) = 14960^c.$$

Dies ist zwar eine bedeutende Wärmeentwickelung; sie ist aber weit geringer als bei den anderen Chloriden dieser Gruppe.

Das *Chlorkalium* löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, und dasselbe ist der Fall mit dem *Zinnkalium-Doppelchloride*: ich habe in den Versuchen No. 133 bis 134 gefunden

$$(K\,Cl,\ Aq) = -4440^c$$
$$(Sn\,Cl^2\,K\,Cl,\ Aq) = -1688.$$

Chlorkalium verbindet sich nicht direct mit Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Wege, und ich konnte defshalb nur die Reaction auf nassem Wege untersuchen; wie ich schon angegeben habe, ist diese Reaction

$$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ K\,Cl\,Aq) = -126^c.$$

Während die Reaction der Lösungen nur von einer höchst geringen Wärmeabsorption begleitet ist, mufs die Vereinigung der Bestandtheile, wenn sie ohne Mitwirkung des Wassers geschieht, von einer starken Wärmeentwickelung begleitet seyn, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.

$$(Sn\,Cl^2,\ K\,Cl) + (Sn\,Cl^2 . K\,Cl,\ Aq)$$
$$= (Sn\,Cl^2,\ Aq) + (K\,Cl,\ Aq) + (Sn\,Cl^2\,Aq,\ K\,Cl\,Aq).$$

Die linke Seite der Gleichung drückt die Wärmetönung bei der Reaction des Zinnchlorids und Chlorkaliums und die darauf folgende Auflösung der Verbindung in Wasser aus, die rechte Seite der Gleichung dagegen die Summe der Wärmetönungen, welche eintreten, wenn erst Zinnchlorid und Chlorkalium in Wasser gelöst und die Lösungen dann mit einander vermischt werden. In beiden Fällen sind die Componenten und das Endresultat dieselben, und es findet defshalb die Gleichheit der Wärmetönung statt. Durch Benutzung der oben gegebenen Werthe erhält man

$$(Sn\,Cl^2,\ K\,Cl) - 1688^c = 14960^c - 4440^c - 126^c$$
$$(Sn\,Cl^2,\ K\,Cl) = 12082^c.$$

Während die wäfsrigen Lösungen von Zinnchlorid und Chlorkalium sich ohne bemerkenswerthe Wärmetönung mischen, ist dagegen *die Bildung des Salzes auf trockenem Wege von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet*; es zeigt dieses, dafs das Zinnchlorid-Chlorkalium sich durch Auflösen in Wasser zersetzt, und dafs die Lösung aus Zinnsäurehydrat, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium besteht. In der That zeigt auch die Lösung dieselbe Unbeständigkeit wie diejenige des Zinnchlorids in Wasser.

Ich werde jetzt die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen mittheilen. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie vorher.

$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ \alpha\,\dot{Na}\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
125	1	16,7	16°,155	17°,625	18°,670	1622c	$\frac{1}{8}$	12976c
126	2	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	$\frac{1}{16}$	25936
127	4	16,6	16,270	16,302	17,330	960	$\frac{1}{32}$	30720

$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ \alpha\,\dot{Na}\,\dddot{S}\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
128	1	16,7	17,040	17,125	16,800	—247	$\frac{1}{8}$	—1976
		16,8	17,140	17,052	16,813	—247		
129	2	16,7	17,245	16,540	16,665	—193	$\frac{1}{16}$	—3088

$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ \alpha\,\dddot{S}\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
130	2	16,7	17,323	16,945	17,118	1	$\frac{1}{8}$	8

$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ \alpha\,\dot{Am}\,\ddot{N}\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
131	2	14,8	14,512	14,920	14,682	—23	$\frac{1}{8}$	—184

$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ \alpha\,K\,Cl\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
132	1	16,7	16,790	17,600	17,165	—21	$\frac{1}{6}$	—126

In allen Versuchen ist $a = b = 450^{gr}$, $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$. Das Aequivalent des Zinns ist 59,0, demnach $Sn\,Cl^2 = 129{,}92^{gr}$.

In den nächsten Versuchen ist die Reaction des Wassers auf Chlorkalium, Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorkalium bestimmt; es wurde eine abgewogene Menge der Substanzen (in der Tabelle durch A, und ihre Temperatur durch t_a bezeichnet) in 900^{gr} Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Versuche sind:

(K Cl, Aq) [1]

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
133	18,65 gr	17,2° 17,1	17,1° 17,1	17,160° 17,160	15,940 15,940	—1110 —1110	$\frac{1}{4}$	—4440c

(Sn Cl² . K Cl, Aq)

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
134	25,28	15,2 15,2	16,0 16,0	15,855 15,763	15,625 15,528	—209 —213	$\frac{1}{8}$	—1688

(Sn Cl², Aq)

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
135	46,48	16,0	16,2	15,385	21,273	5355		14977
136	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502		14942

In den beiden letzten Versuchen geschieht die Berechnung von t_c auf bekannte Weise aus den Beobachtungen

No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
135	21,255°	21,230°	21,210°	21,190°	21,165°	21,145°
136	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Die Berechnung der Versuche geschieht dann nach der Formel

$$r = 906,7\,(t_c - t_b).$$

Bezeichnet C das Aequivalent der Substanz, so ist $s = \frac{A}{C}$ und das Resultat für das Aequivalent $= \frac{r}{s}$.

4. Die Titansäure.

Die Titansäure eignet sich nicht gut für calorimetrische Untersuchungen, weil sie sich nicht in verdünnter Natronlauge löst. Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaction des Titanchlorids auf Wasser und diejenige der wäfsrigen Lösung auf Natron zu untersuchen.

Die Reaction des Titanchlorids auf Wasser ist äufserst heftig, und es sind besondere Vorkehrungen zu treffen, wenn

1) Der von Favre und Silbermann für diese Reaction bestimmte Werth ist etwa 12 *Proc. zu niedrig*: sie finden die latente Lösungswärme für 1gr Chlorkalium gleich 51c,9 oder für das Aequivalent gleich 3872c (*Ann. de chim. et de phys. III, V.* 37, *p.* 414).

die Resultate mit Genauigkeit erhalten werden sollen. Wegen der fast explosionsartigen Einwirkung lassen sich auch nicht gröfsere Quantitäten auf einmal zersetzen. Nach dem unter angegebenen Versuchen No. 137 bis 138 ist die Wärmeentwickelung

$$(Ti\,Cl^2,\ Aq) = 28933^c,$$

oder sehr nahe doppelt so grofs wie diejenige des Zinnchlorids. Die Lösung wird nicht ganz wasserhell, weil eine geringe Menge der gebildeten Säure sich ausscheidet.

Die so erhaltene Lösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure wurde mit einer zur Sättigung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure nöthigen Menge Natron (2 Aequivalenten) versetzt und die Wärmeentwickelung gemessen. Sie betrug nach den Versuchen No. 139

$$(Ti\,Cl^2\,Aq,\ 2\,Na\,Aq) = 23832^c.$$

Bei der Reaction wird die Titansäure ausgeschieden und Chlornatrium gebildet. Der Bildung zweier Aequivalente Chlornatrium entspricht eine Wärmeentwickelung von 27480^c, und demnach sollten die fehlenden 3648^c der Reaction der Titansäure auf Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder

$$(Ti\,O^2\,Aq,\ 2\,H\,Cl\,Aq) = 3648^c.$$

Wird anstatt 2 Aequ. Natron die doppelte Menge verwendet, so ist die Wärmeentwickelung wohl etwas gröfser als oben angegeben, aber die Titansäure löst sich selbst nach längerer Zeit nicht vollständig auf, und es kann defshalb die Neutralisationswärme der Titansäure nicht auf diesem Wege bestimmt werden.

Die hieher gehörenden Versuche sind:

$(Ti\,Cl^2,\ Aq)$

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
137	4,795 gr	15,7°	15,5°	15,430°	17,020°	1446^c		28950^c
138	6,020	15,7	15,5	15,465	17,460	1814		28916

$(Ti\,Cl^2\,Aq,\ 2\,Na\,Aq)$

No.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
139		17,7	16,580	18,040	19,185	1846	$\frac{1}{16}$	23832
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491		

In den Versuchen No. 137 bis 138 ist A das Gewicht des verwendeten Titanchlorids; die Wassermenge betrug 900^{gr} und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = 909,7\,(t_b - t_c).$$

In den Versuchen No. 139 ist $a = 300^{gr}$, $b = 600^{gr}$, $p = 9,7^{gr}$ und $q = 10^{c}$, und die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Das Aequivalent des Titans ist Ti = 25.

5 Die Platinsäure.

Die grofse Analogie, welche das Platinchlorid und das Zinnchlorid besonders in den verschiedenen Doppelsalzen zeigen, könnte erwarten lassen, dafs auch die entsprechenden Oxyde ähnliche Eigenschaften zeigen würden. Ganz gegen meine Erwartung zeigten sich hier sehr abweichende Phänomene.

Bekanntlich existirt kein neutrales Platinchlorid; die krystallisirte Verbindung ist entweder $Pt\,Cl^2 + N\,O^2\,Cl$ oder $Pt\,Cl^2 + H\,Cl$ je nachdem Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure beim Eindampfen der Lösung im Ueberschufs zugegen ist; versucht man durch Erhitzen diese Verbindungen zu zersetzen, so wird das Platinchlorid gleichzeitig zu Chlorür reducirt. Schon durch dieses Verhalten trennt sich das Platin vom Zinn.

Die für diese Untersuchung bereitete Platinlösung wurde durch Auflösen von Platin in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen; es enthielt Platin und Chlor in dem Verhältnisse von 1 : 2,985 Aequivalenten und eine sehr geringe Menge Platinchlorür. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser wurde sie demnach genau auf die Zusammensetzung $Pt\,Cl^2 . H\,Cl + 600\,\dot{H}$ gebracht, und von dieser Lösung wurde zu jedem Versuche $\frac{1}{12}$ Aequivalent verwendet; das Aequivalent des Platin ist zu 98,7 angenommen; es wurden demnach für jeden Versuch 8,225^{gr} Platin verwendet.

Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Platinchlorids wurde nun im Calorimeter mit Natronlösung vermischt und zwar so, dafs in den drei Versuchen 1, 2 und 3 Aequ. Natron gegen 1 Aequivalent des Platinsalzes verwendet wurde. Die Versuche gaben folgende ganz unerwartete Resultate:

a	$(PtCl^2 . HCl Aq, a NaAq)$
1	13608^c
2	13620
3	13668

oder in Worten: *die Wärmeentwickelung bei der Reaction des Natron auf chlorwasserstoffsaures Platinchlorid ist dieselbe, man mag* 1, 2 *oder* 3 *Aequivalente Natron anwenden.*

Die Wärmeentwickelung, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natron entspricht, ist 13740^c, nur um 1 Proc. von den obigen Zahlen verschieden. *Die Chlorwasserstoffsäure des Platinsalzes verhält sich vollkommen wie freie Säure.*

Die saure Reaction des Platinsalzes wird durch das erste Aequivalent Natron vollständig aufgehoben und die gebildete Verbindung $PtCl^2 . NaCl$ reagirt neutral; durch dieses Verhalten trennt das Platin sich auch vom Zinn, dessen entsprechendes Salz stark sauer reagirt.

Durch das zweite und dritte Aequivalent Natron tritt keine fernere Zersetzung ein. Es zeigt sich dieses ganz deutlich dadurch, dafs die Wärmeentwickelung nicht wächst; das über 1 Aequivalent hinaus hinzugesetzte Natron ist ohne irgend eine Wirkung auf das Platinchlorid. Hiermit stimmt auch ganz überein, dafs die Platinlösung alkalisch wird, sobald mehr als 1 Aequivalent Natron zugegen ist; denn nur dieses wird von der Chlorwasserstoffsäure gebunden, der Rest dagegen ist ungebunden neben dem Platinchloridchlornatrium in der Lösung. Auch durch dieses Verhalten ist das Platinchlorid bestimmt verschieden vom Zinnchlorid, dessen Lösung sauer reagirt bis die letzte Spur des Chlors in Chlornatrium umgewandelt ist.

Das Platinchlorid wird demnach in wäfsriger Lösung nicht von der Natronlösung zersetzt, wenigstens nicht in verdünnten Lösungen und bei niederer Temperatur, und es erklärt sich hiedurch die Schwierigkeit, Platinoxyd auf nassem Wege darzustellen. Die Hartnäckigkeit, mit welcher das Platinchlorid der Einwirkung des Natronhydrats widersteht, erinnert an die gleichfalls schwierige Zersetzung des Kohlenstoffchlorids durch Natronhydrat, selbst in alkoholischer Lösung; und gleich wie das Chlor sich im Kohlenstoffchlorid nicht durch die gewöhnlichen Reagentien (z. B. Silbersalz) nachweisen läfst, ist es auch der Fall mit dem Chlor im Platinchlorid. Wir werden unten sehen, dafs auch im Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Platin einerseits und dem Zinn, Silicium und Titan anderseit existirt, wodurch das Platin sich gleichfalls dem Kohlenstoff nähert.

Das Detail der genannten Versuche ist folgendes:

(Pt Cl . H Cl Aq, $\alpha \dot{N}a$ Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
141	1	18°,6	18°,100	18°,350	19°,462	1134c	$\frac{1}{12}$	13608c
142	2	18,6	18,228	18,415	19,560	1135	$\frac{1}{12}$	13620
143	3	18,6	18,290	18,465	19,620	1139	$\frac{1}{12}$	13668

Es ist $a = b = 450$, $p = 9,7$ und $q = 10^c$. Das Aequivalent des Platins ist zu $98,7^{gr}$ angenommen.

6. Die Fluorverbindungen des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin.

Während die Chlorwasserstoffsäure keine bemerkenswerthe Reaction auf die Säuren der genannten Körper zeigt, ist im Gegentheil *die Reaction der Fluorwasserstoffsäure eine sehr kräftige und von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet*, die bezüglich der Gröfse an die Wärme bei Neutralisation des Natrons durch Säuren erinnert.

Wird ein Aequivalent Borsäure in wäfsriger Lösung mit 3, 4 und 6 Aequ. Flufssäure gemischt, so ist die Wärmeent-

wickelung nach den unten angegebenen Versuchen No. 144 bis 146

a	$(\dddot{B} Aq, a H Fl Aq)$
3	12816^c
4	14700
6	14568

Es tritt demnach das Maximum ein, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $B Fl^3 . H Fl$ erhält, oder wenn die ganze Menge der Borsäure in Fluoborwasserstoffsäure von der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung umgewandelt ist. Ein Ueberschufs an Fluorwasserstoffsäure bringt keine fernere Wärmeentwickelung hervor.

Für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die anderen Säuren habe ich folgende Werthe gefunden (Versuch No. 147 bis 151)

R	$(R Aq, 3 H Fl Aq)$
$\ddot{Si}$	16364^c
$\ddot{Sn}$	10490
$\ddot{Ti}$	15450

Die Zahlen für die Borsäure und die Kieselsäure können als zuverlässig betrachtet werden; diejenigen der Zinnsäure und Titansäure bedürfen vielleicht einer Correction; denn während jene durch Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf die freien Säuren bestimmt worden sind, habe ich die beiden letzten aus der Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die chlorwasserstoffsauren Lösungen der Säuren bestimmt.

Unter der Annahme, dafs die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Bildung der Fluorzinnfluorwasserstoffsäure nicht hemme, was nicht unwahrscheinlich ist, da der Versuch gezeigt hat, dafs die Chlorwasserstoffsäure ohne Einwirkung auf die Fluorkieselsäure ist, wird die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die Zinnsäure durch die Summen der Reactionen jener Säure auf Zinnchloridlösung und der

Chlorwasserstoffsäure auf Zinnsäure bestimmt. Nun haben wir

$$\begin{array}{lll} \text{No. 150} & (Sn\,Cl^2\,Aq, \quad 3\,H\,Fl\,Aq) = & 8934^c \\ \text{No. 126} & (\ddot{S}n\,Aq, \quad 2\,H\,Cl\,Aq) = & 1556 \\ \hline & (\ddot{S}n\,Aq, \quad 3\,H\,Fl\,Aq) = & 10490^c. \end{array}$$

Ich habe diese Zahl dadurch controlirt, dafs ich Fluorsäure direct auf Zinnsäure habe einwirken lassen, wodurch ich 9664^c gefunden habe; aber diese Zahl kann nur als ein Minimum betrachtet werden; denn die einmal ausgeschiedene Zinnsäure tritt leicht in eine andere Modification über. Es zeigt sich nämlich, dafs die Wärmeentwickelung noch kleiner wird, wenn die Reaction der Fluorsäure erst einige Zeit nach der Fällung der Zinnsäure stattfindet, und die Zinnsäure stärker modificirt worden ist.

Für das Titan wird in ähnlicher Weise gefunden

$$\begin{array}{lll} \text{No. 151} & (Ti\,Cl^2\,Aq, \quad 3\,H\,Fl\,Aq) = & 11802^c \\ \text{No. 139} & (Ti\,O^2\,Aq, \quad 2\,H\,Cl\,Aq) = & 3648 \\ \hline & (Ti\,O^2\,Aq, \quad 3\,H\,Fl\,Aq) = & 15450^c. \end{array}$$

Das Platinchlorid zeigt aber ein ganz abweichendes Verhalten, denn es wird von der Fluorwasserstoffsäure in wäfsriger Lösung durchaus nicht afficirt; das Platin trennt sich demnach auch in dieser Beziehung vom Bor, Silicium, Titan und Zinn und nähert sich dem Kohlenstoff.

Von den hiehergehörigen Säuren habe ich die *Flufskieselsäure* näher untersucht. Eine wäfsrige Lösung der Säure wurde zu diesem Zwecke mit Natron in verschiedenem Aequivalentverhältnissen zusammengebracht; es wurden gegen 1 Aequivalent Natron 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ Aequivalente Flufskieselsäure angewendet. Die Resultate sind (Versuch No. 152 bis 156)

a	$(\dot{N}a\, Aq,\ a\, Si\, Fl^3\, H\, Aq)$
2	13256^c
1	13312
$\frac{2}{3}$	11688
$\frac{1}{3}$	10240
$\frac{1}{6}$	5968

Die verwendeten Lösungen waren so verdünnt, dafs die Mischung 800 Aequ. Wasser gegen jedes Aequivalent Natron enthielt; defsungeachtet bildet sich in den drei ersten Fällen doch ein Niederschlag von flufskieselsaurem Natron; die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes ist aber ohne Einflufs auf die oben gegebenen Zahlen; denn das Auskrystallisiren des Salzes beginnt erst ein paar Minuten nach beendeter Mischung, so dafs die Temperatur der Flüssigkeit nach beendeter Reaction abgelesen werden kann, ehe dafs sich etwas Salz ausscheidet. Nachdem die Temperatur etwa $1\frac{1}{2}$ Minute constant geblieben ist, beginnt das Steigen desselben durch die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes.

Die angegebenen Zahlen entsprechen nun ganz dem eigenthümlichen Verhalten der Flufskieselsäure gegen das Natron. Bekanntlich neutralisirt die Flufskieselsäure ein Aequivalent Natron; es ist demnach die Neutralisationswärme

$$(\dot{N}a\ Aq,\ Si\,Fl^3\,H\,Aq) = 13312^c,$$

und kommt derjenigen der übrigen Wasserstoffsäuren (für Chlorwassersäure 13740^c) sehr nahe.

Ein Ueberschufs der Säure bringt keine erhöhte Wärmeentwickelung hervor; im Gegentheil zeigt sich eine kleine Absorption, ganz analog dem, was ich bei den meisten übrigen Säuren beobachtet habe, denn es ist

$$(\dot{N}a\ Aq,\ 2\,Si\,Fl^3\,H\,Aq) = 13256^c.$$

Wenn aber die Menge der Säure geringer ist als 1 Aeq., wird die Reaction complicirter. Es bildet sich erst ein der Säuremenge entsprechendes Quantum fluorkieselsaures Na-

tron; dann aber beginnt die Reaction des überschüssigen Natrons auf das gebildete Salz, und es entstehen Fluornatrium und, je nach der Menge des Natron, entweder Kieselsäure oder kieselsaures Natron. Beobachtet man den Procefs im Calorimeter, so sieht man, dafs das Thermometer erst die Temperatur angiebt, welche der durch die Neutralisation entstehenden Wärmemenge entspricht; nach einigen Augenblicken fängt aber die Temperatur wieder an zu steigen und erreicht ein zweites Maximum durch die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung des gebildeten Salzes durch überschüssiges Natron.

Diese doppelte Wirkung läfst sich auch leicht direct beobachten. Setzt man etwas Lackmus zur Fluorkieselsäure, so wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Natron bald blau; nachdem sie einige Augenblicke gestanden hat, wird sie wieder roth; man kann sie dann wiederum durch Natron blau färben, sie wird aber stets nach Verlauf einiger Augenblicke wieder roth, bis endlich so viel Natron hinzugesetzt worden ist, dafs die Zersetzung des Salzes vollständig geschehen ist.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den drei letzten Versuchen ist

$$\text{für } \alpha = \tfrac{2}{3} \quad \tfrac{1}{2}\text{Na Si Fl}^3 + \tfrac{1}{2}\text{Na Fl} + \tfrac{1}{6}\text{Si O}^2$$
$$\alpha = \tfrac{1}{3} \quad \text{Na Fl} + \tfrac{1}{3}\text{Si O}^2$$
$$\alpha = \tfrac{1}{6} \quad \tfrac{1}{2}\text{Na Fl} + \tfrac{1}{6}\text{Na}^3\ddot{\text{Si}}.$$

Im ersten Falle ist $\frac{1}{6}$ Aeq. Fluorkieselsäure zersetzt, der Rest aber als Natronsalz zugegen; im zweiten Falle ist die ganze Menge ($\frac{1}{3}$ Aeq.) der Säure zersetzt, und im letzten Falle ist ebenfalls die ganze Menge ($\frac{1}{6}$ Aeq.) der Säure zersetzt, aber gleichzeitig kieselsaures Natron gebildet. Setzen wir nach Versuch

No. 153	$(\dot{\text{Na}}\text{ Aq, Si Fl}^3\text{ H Aq})$	$= 13312^c$	$= a$
No. 49 u. 50	$(\dot{\text{Na}}\text{ Aq, H Fl Aq})$	$= 16172$	$= b$
No. 147 u. 148	$(\ddot{\text{Si}}\text{ Aq, 3H Fl Aq})$	$= 16364$	$= c$
	$(3\dot{\text{Na}}\text{ Aq, }\ddot{\text{Si}}\text{ Aq})$	$= 2913$	$= d,$

den letzten Werth berechnet aus der oben angegebenen Formel, so haben wir

	Versuch	Differenz
für $\alpha = \frac{2}{3} \ldots \frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 12015^c$	$\ldots$ 11688^c	+ 327
$\alpha = \frac{1}{3} \ldots \quad b - \frac{c}{3} = 10717$	$\ldots$ 10240	+ 477
$\alpha = \frac{1}{6} \ldots \frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 5845$	$\ldots$ 5968	− 123.

Die Abweichungen betragen 2 bis 4 Proc., was freilich ziemlich bedeutend ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daſs einerseits die Zersetzung der Fluorkieselsäure nicht ganz vollständig in der kurzen Zeit geschieht, in welcher die Flüssigkeiten im Calorimeter verweilen, und daſs anderseits kleine Nebenwirkungen stattfinden. Der ganze Vorgang der Processe tritt aber aus diesen Zahlen sehr deutlich hervor.

Ich theile jetzt das Detail der hieher gehörenden Versuche mit.

$(\dddot{B}\,Aq,\ \alpha\,H\,Fl\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
144	3	17°,6	17°,922	16°,550	17°,582	534^c	$\frac{1}{24}$	12816^c
145	4	18,0	18,420	18,322	19,020	613	$\frac{1}{24}$	14700
		18,0	18,380	18,130	18,878	612		
146	6	17,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{24}$	14568

$(\ddot{Si}\,Aq,\ 3\,H\,Fl\,Aq)$

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
147	3	17,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{12}$	16290
		17,6	17,575	16,820	18,555	1359		
148	3	19,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{9}$	16438
		19,2	19,325	18,370	20,690	1830		

In diesen Versuchen enthielt der Behälter B die Fluorwasserstoffsäure; es ist $a = 300^{gr}$, $b = 600^{gr}$, $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$. Die Versuche No. 147 u. 148 sind zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt.

($Sn\,Cl^2\,Aq$, $\alpha\,H\,Fl\,Aq$)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
149	2	18°,0	19°,040	18°,690	19°,870	925ᶜ	$\frac{1}{8}$	7400ᶜ
150	3	18,0	17,300	17,185	18,060	755	$\frac{1}{12}$	8934
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		

($Ti\,Cl^2\,Aq$, $3\,H\,Fl\,Aq$)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
151	3	18,5	18,248	18,545	19,195	735	$\frac{1}{16}$	11760
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	$\frac{1}{14}$	11844

($Na\,Aq$, $\alpha\,Si\,Fl^3\,H\,Aq$)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
152	2	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	$\frac{1}{8}$	13256
153	1	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	$\frac{1}{8}$	13312
154	$\frac{2}{3}$	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	$\frac{1}{8}$	11688
155	$\frac{1}{3}$	15,9	15,640	15,985	17,210	1280	$\frac{1}{8}$	10240
156	$\frac{1}{6}$	15,8	15,637	16,070	16,665	746	$\frac{1}{8}$	5968

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450^{gr}$, $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$.

Die Hauptresultate der im vorliegenden 4. Abschnitt enthaltenen Untersuchungen sind folgende:

1) *Die Kieselsäure besitzt keinen bestimmten Sättigungspunkt; die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säure durch Natron steigt mit der Säuremenge,* beträgt für 1 Aeq. Säure ($Si\,O^2$) gegen 1 Aeq. Natron nur 2615ᶜ, erreicht bei 6 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron den Werth von 7956ᶜ und scheint bei steigender Säuremenge den Endwerth von 13410ᶜ erreichen zu können. Die Wärmeentwicklung läſst sich approximativ durch die Formel

$$y = \frac{x}{x + 4{,}27}\, 13410^c$$

ausdrücken, worin x die Anzahl Aequivalente der Säure bezeichnet, welche auf 1 Aeq. Natron einwirken.

2) Bei der Einwirkung des Natrons auf die Kieselsäure in wäſsriger Lösung scheinen unter gewissen Umständen *isomere Modificationen* der Säure sich zu bilden.

3) Die *latente Wärme des Kieselsäurehydrats* scheint sehr gering zu seyn.

4) Die *Titansäure* und *Zinnsäure* scheinen ihrem ganzen Verhalten nach sich der Kieselsäure anzureihen.

5) *Die Borsäure bildet einen Uebergang* zwischen den in den früheren Abschnitten besprochenen Säuren mit bestimmten Sättigungsphänomenen und der Kieselsäure; denn die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Borsäure mit Natron steigt proportional der Säuremenge, bis diese 1 Aeq. (BO^3) gegen 1 Aeq. Natron beträgt und verändert dann plötzlich ihren Charakter. Während ich aber bei den meisten übrigen Säuren eine Wärmeabsorption bei einer das Aequivalent übersteigenden Menge der Säure nachgewiesen habe, *steigt bei der Borsäure die Wärmeentwicklung fortwährend mit der Säuremenge.* Während die Neutralisationswärme der Borsäure 10005^c beträgt, steigt die Wärmeentwicklung auf 13573^c, wenn 6 Aeq. Borsäure auf 1 Aeq. Natron einwirken.

6) *Die Avidität der* genannten Säuren ist so gering, dafs sie kaum bestimmt werden kann; alle diese Säuren sind demnach sehr schwache Säuren.

7) *Die Chlorverbindungen des Silicium, Titan und Zinn zersetzen sich durch Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung; ich habe gefunden*:

$$(Si\,Cl^2,\ Aq) = 34630^c$$
$$(Ti\,Cl^2,\ Aq) = 28933$$
$$(Sn\,Cl^2,\ Aq) = 14960.$$

Die Affinität zwischen der Chlorwasserstoffsäure und den gebildeten Säuren ist sehr gering; es verhält sich die Lösung bei Neutralisation mit Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure.

8) *Die Fällung der Zinnsäure aus der salzsauren Lösung mittelst schwefelsauren Natrons* beruht auf der Zersetzung dieses Salzes durch die Chlorwasserstoffsäure der Lösung; die Fällung ist von einer starken Wärmeabsorption begleitet.

9) *Zinnchlorid und Chlorkalium* verbinden sich auf trocknem Wege unter bedeutender Wärmeentwicklung: ich

habe gefunden $(Sn\,Cl^2, K\,Cl) = 12082^c$; das gebildete Doppelsalz löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption $(Sn\,Cl^2 . K\,Cl, Aq) = -1688^c$, und die gebildete Lösung verhält sich als eine *Mischung* von Chlorkalium, Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure.

10) *Das krystallisirte Platinchlorid*, $Pt\,Cl^2 + H\,Cl$, *löst sich unzersetzt in Wasser.* Durch Natron wird die Chlorwasserstoffsäure gesättigt unter einer ebenso grofsen Wärmeentwicklung, als wäre sie vollkommen freie Säure; *dagegen wird das Platinchlorid selbst durchaus nicht durch Natron in verdünnter wäfsriger Lösung zersetzt*; die Wärmeentwicklung hört auf und die alkalische Reaction tritt ein, sobald gegen 1 Aeq. Platinchlorid, $Pt\,Cl^2 + H\,Cl$, 1 Aeq. Natron zugegen ist oder eben die Menge, welche die Chlorwasserstoffsäure sättigt.

11) *Die Reaction des Fluorwasserstoffs auf die Säuren des Bor, Silicium, Zinn und Titan ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet*; ich habe gefunden

$$(\dddot{B}\,Aq,\ 4H\,Fl\,Aq) = 14700^c$$
$$(\ddot{Si}\,Aq,\ 3H\,Fl\,Aq) = 16364$$
$$(\ddot{Ti}\,Aq,\ 3H\,Fl\,Aq) = 15450$$
$$(\ddot{Sn}\,Aq,\ 3H\,Fl\,Aq) = 10490.$$

Die Reaction tritt selbst bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure ein; dagegen ist *die Fluorwasserstoffsäure ganz ohne Wirkung auf das Platinchlorid.*

12) *Die Fluorkieselsäure* (als Typus der durch die eben besprochene Reaction entstehenden Säuren) *besitzt einen festen Neutralisationspunkt* entsprechend dem Aequivalent $Si\,Fl^2 + H\,Fl$, und die Neutralisationswärme ist 13312^c, also sehr nahe derjenigen der Chlorwasserstoffsäure (13740) gleich, während die Fluorsäure eine Neutralisationswärme von 16172^c besitzt. Ein Ueberschufs der Säure vermindert die Wärmeentwicklung etwas wie wir es auch bei der Chlorwasserstoffsäure beob-

achtet haben. Ist die Menge des Natrons gröſser als 1 Aequivalent gegen 1 Aequivalent der Säure, so wird diese bekanntlich zersetzt, und es läſst sich die steigende Zersetzung mit steigender Natronmenge durch die der Reaction begleitende Wärmeentwicklung genau verfolgen.

Kopenhagen, October 1869.

II. *Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschwefelsauren Salzen;* *von Carl Pape.*

Im Winter von 1867 auf 68 fand ich bei gelegentlichen optischen Beobachtungen an einer Reihe sechsgliedriger unterschwefelsaurer Salze, von denen einige die früher beschriebenen eigenthümlichen Verwitterungserscheinungen [1]) gezeigt hatten, daſs sie sämmtlich die Polarisationsebene des Lichtes, zum Theil in beträchtlicher Weise drehen. Besonders stark ergab sich die Drehung am Blei- und Kalisalze, schwächer am Kalk- und Strontiansalze. Bei den ersten beiden zeigte sich im Polarisationsapparate die Mitte des schwarzen Kreuzes, welches das Ringsystem einaxiger Krystalle durchsetzt, schon bei mäſsig dicken Krystallen von etwa 2 bis 3^{mm} Stärke deutlich gefärbt und bei gröſseren Dicken von 6 bis 7^{mm} trat eine dauernde Färbung des mittleren Feldes ein. Im Uebrigen war das Auftreten der Drehung bei den verschiedenen Salzen ganz analog dem an anderen drehenden Salzen beobachteten, indem aus den nichtdrehenden Lösungen sich gleichzeitig sowohl rechts wie links drehende Krystalle bildeten; Krystalle ohne Circularpolarisation wurden nie beobachtet. Bei dem am leichtesten und schönsten krystallisirenden Bleisalze fanden sich auch Zwil-

1) Diese Ann. Bd. 125, S. 513.

linge aus rechts und links drehenden Krystallen mit der Endfläche als Verwachsungsfläche, an denen die Airy'schen Spiralen in gröfster Vollkommenheit beobachtet werden konnten.

Das Interesse, welches bei der noch sehr geringen Zahl bekannter Krystalle mit Circularpolarisation die Vermehrung derselben, namentlich, wie in dem vorliegenden Falle, um eine gröfsere Reihe haben mufs, hat mich bestimmt, die genannten Salze weiter zu untersuchen und bei allen die Gröfse der Drehung festzustellen. Es würde das bereits früher geschehen seyn, wenn nicht durch die Schwierigkeiten der Darstellung geeigneter Krystalle und der Beschaffung verschiedener, zu dieser Untersuchung unentbehrlicher Apparate eine längere Verzögerung eingetreten wäre, die erst jetzt den Abschlufs der Arbeit, so weit sie vorliegt, möglich gemacht hat.

1. Für die Beobachtung waren die genannten Krystalle durch ihre natürliche Form, ohne Weiteres sehr geeignet, da an allen die zur optischen Axe senkrechte Endfläche vorzugsweise ausgebildet war. Es bedurfte in den meisten Fällen nur geringen Nachschleifens und Polirens der einen Endfläche, mit welcher die Krystalle auf dem Boden des Krystallisationsgefäfses gelegen hatten. Beides war leicht und schnell auf der schwach behauchten rauhen Seite einer sehr fein mattgeschliffenen Glastafel auszuführen. Beim Bleisalze war in einzelnen Fällen selbst diefs nicht nöthig, da häufig Krystalle mit einer Rhomboëderfläche aufwachsen, beide Endflächen also von Natur die nothwendigen Eigenschaften, vollen Parallelismus und volle Ebenheit, besitzen.

Um in allen Fällen gegen die Fehler gesichert zu seyn, welche bei den angeschliffenen Krystallen aus dem vielleicht nicht vollständig erreichten Parallelismus dadurch hätten entstehen können, dafs die Dicke des Krystalles an einer anderen Stelle gemessen wäre, als auf welche die gefundene Drehungsgröfse sich bezog, wurde die Stelle genau bestimmt und an dieser die Messung vorgenommen. Dieselbe wurde

ausgeführt mit einem in der Werkstätte des Hrn. Dr. Meyerstein in Göttingen vorzüglich gearbeiteten Fühlhebelsphärometer und liefs eine grofse Genauigkeit zu, da von dem Werthe eines Schraubenganges dieses Instrumentes $= 0^{mm},204$ an einem Theilkreise der hundertste Theil abgelesen und von diesem noch der zehnte Theil geschätzt werden konnte.

Zur Bestimmung des Werthes der Drehung der Polarisationsebene konnte bei dem stärker drehenden Blei- und Kalisalze die ausgezeichnete, zuerst von Broch [1]) angegebene und seitdem vielfach in ähnlichen Untersuchungen mit Erfolg benutzte Methode angewendet werden. Bei derselben wird bekanntlich das der Reihe nach durch ein festes Nicol'sches Prisma, den Krystall und ein um eine mit dem ersteren gemeinschaftliche Axe drehbares und mit einem getheilten Kreise versehenes zweites eben solches Prisma gegangene weifse Licht durch ein Glasprisma zerlegt und die Lage eines im Spektrum auftretenden, der brechenden Kante parallelen schwarzen Streifens beobachtet. Sind zu Anfang der Beobachtung die Polarisationsebenen gekreuzt, so deutet die Lage des Streifens im Spektrum diejenige Farbe an, welche bei dieser Stellung des Nicols durch den drehbaren Nicol nicht hindurch gelassen wird. Bei einer Drehung des letzteren werden nach und nach andere Farben zurückgehalten, während die vorher verschwundenen wieder sichtbar werden, der Streifen durchläuft also allmählig das ganze Spektrum und der jedesmalige Drehungswinkel giebt an, um wieviel Grade die der Stelle des Streifens entsprechende Farbe durch den eingeschobenen Krystall gedreht worden ist. Man ist somit im Stande, bei Anwendung von Sonnenlicht für jede Fraunhofer'sche Linie, also für ganz bestimmte homogene Farben, die Gröfse der Drehung zu bestimmen, wenn man sie mit dem Streifen zur Deckung bringt.

Die Zuverlässigkeit der nach dieser Methode erhaltenen Resultate hängt wesentlich von zwei Bedingungen ab, von der Genauigkeit, mit welcher die Drehung des Nicols zu

1) Dove, Repert. d. Phys. VII. 1846.

messen ist und von der Schärfe, mit welcher die Einstellung des dunkelen Streifens auf bestimmte Stellen des Spektrums bewirkt werden kann. Die erstere Bedingung war bei dem benutzten Apparate nicht in ganz befriedigender Weise erfüllt, da der Theilkreis des drehbaren Nicols nur in ganze Grade getheilt war und Zehntel eines Grades nur zu schätzen erlaubte. Dafür war aber die zweite Bedingung auf das Vollkommenste erfüllt, indem an einem Meyerstein'schen Spektrometer mit dem Fernrohre das lang ausgedehnte Spektrum beobachtet werden konnte, wie es von einem der neuesten Merz'schen Prismen aus schwerstem Flintglase hervorgebracht wird [1]). Die Dispersion dieses Glases ist so bedeutend, daſs bei nur etwa achtfacher Vergröſserung die Linie D sich in zwei deutlich getrennte Linien auflöst. Eine bis auf Minuten genaue Messung der Minimal-Ablenkung der Fraunhofer'schen Linien A, B, E, G giebt in den daraus abgeleiteten Brechungsexponenten bez. 1,7376, 1,7405, 1,7610, 1,7923 einen ungefähren Anhalt für die seltene, bisher bei Glassorten unerreichte Gröſse der Dispersion und gleichzeitig für die bedeutende Brechbarkeit des Glases.

Um zunächst ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit der Methode in diesem Falle, bei Benutzung der zur Verfügung stehenden Apparate, zu erhalten, ist die Drehung des Quarzes an einer $2^{mm},05$ dicken links drehenden Platte für die Linie D bestimmt und das Resultat mit anderen verglichen, die nach derselben Methode mit vollkommeneren Instrumenten gewonnen sind. Als Mittel aus 16 Beobachtungen ergab sich der gesuchte Winkel für die Dicke von 1^{mm} zu $21^{\circ},64$, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $0^{\circ},036$, während Broch [2]) und Stefan [3]) übereinstimmend $21^{\circ},67$ und Fi-

1) Die Ankündigung dieser Prismen befindet sich in Carl's Repert. f. Exp. Phys. Bd. IV, 5, S. 362, 1868.

2) Dove's Repert. d. Phys. Bd. VII, S. 115.

3) Wien. Ber. L (2).

zeau[1]) 21°,76 gefunden haben. Es geht aus diesem Vergleiche hervor, dafs die Zuverlässigkeit der Beobachtungen mindestens sehr nahe der bisher überhaupt erreichten gleich ist und für den Zweck jedenfalls vollkommen ausreicht.

Bei der im Vergleiche mit dem Quarze geringeren Drehungsfähigkeit des Blei- und Kalisalzes, wohl auch in Folge des häufig etwas getrübten Inneren, tritt der dunkele Streifen im Spektrum bei diesen Krystallen nicht immer so scharf begränzt auf, wie man ihn bei dickeren Quarzen beobachtet. Er hat im Allgemeinen mehr das Ansehen eines von der Mitte nach den Seiten gleichmäfsig heller werdenden dunkelen Bandes. Es ist deshalb die direkte Einstellung auf bestimmte Linien des Spektrums nicht ganz leicht auszuführen. Dieselbe gelingt indefs nach einiger Uebung auch sehr vollkommen, wenn das Sonnenlicht, welches bei diesen wie bei den übrigen Versuchen durch einen Meyerstein'schen Heliostaten in das dunkele Zimmer geworfen wurde, durch Verengerung des Spaltes im Fensterladen hinreichend abgeblendet ist und namentlich, wenn die betreffende Fraunhofer'sche Linie genau in die Mitte zwischen die beiden Parallelfäden des Fernrohres gebracht und der Streifen so gelegt wird, dafs zwischen den Fäden die gröfste Dunkelheit ist und die Ränder des Streifens gleich weit von denselben abstehen.

In der geringeren Schärfe der Begränzung und der geringeren Dunkelheit des Streifens liegt auch der Grund, weshalb nur innerhalb des durch die Linien C und F begränzten helleren Theiles des Spektrums die Drehung gut mefsbar war und weshalb in den hellsten Theilen, wie aus den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern folgt, die Genauigkeit der Beobachtung eine etwas geringere, als in den dunkeleren Theilen ist, entgegen den z. B. von Broch am Quarze erhaltenen Resultaten.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die Drehung der Fraunhofer'schen Linien C, D, E, F am unterschwe-

1) Nach einem Citat von Des Cloizeaux diese Ann. Bd. 137, S. 631, Anm.

felsauren Bleioxyde und Kali beobachteten und auf die Dicke von 1^{mm} reducirten Zahlen, deren jede das Mittel aus acht einzelnen Ablesungen ist.

1. Unterschwefelsaures Bleioxyd, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	*C*	*D*	*E*	*F*
1	Rechts	3,518	4°,238	5°,685	7°,413	9°,103
2	»	3,693	4 ,105	5 ,499	7 ,029	8 ,664
3	»	3,195	4 ,228	5 ,751	7 ,316	9 ,048
4	»	2,803	4 ,181	5 ,507	7 ,283	8 ,892
5	»	2,331	3 ,903	5 ,644	7 ,449	9 ,022
6	»	2,285	4 ,074	5 ,571	7 ,308	8 ,896
7	»	2,724	4 ,009	5 ,584	7 ,089	8 ,738
8	Links	2,878	3 ,870	5 ,243	7 ,190	8 ,835
9	»	3,208	4 ,064	5 ,374	7 ,163	8 ,863
10	»	3,286	4 ,093	5 ,666	7 ,398	8 ,827
11	»	4,650	4 ,165	5 ,480	7 ,169	8 ,806
12	»	2,642	4 ,013	5 ,321	7 ,052	8 ,744
13	»	2,473	4 ,096	5 ,586	7 ,456	9 ,103
14	»	2,826	4 ,268	5 ,531	7 ,216	8 ,792
		Mittel:	4°,093	5°,531	7°,252	8°,881
			±0°,021	±0°,026	±0°,026	±0°,025.

2. Unterschwefelsaures Kali, wasserfrei.
Optisch positiv.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	*C*	*D*	*E*	*F*
1	Rechts	1,229	6°,036	8°,247	10°,65	12°,43
2	»	0,984	6 ,067	8 ,160	10 ,29	12 ,19
3	»	1,117	6 ,471	8 ,666	10 ,74	12 ,48
4	»	1,008	5 ,967	8 ,128	10 ,05	12 ,14
5	»	1,062	5 ,930	8 ,219	10 ,39	12 ,20
6	»	1,249	6 ,322	8 ,604	10 ,40	12 ,21

No des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	*C*	*D*	*E*	*F*
7	Links	0,979	6 ,180	8 ,437	10 ,48	12 ,47
8	»	1,220	6 ,191	8 ,431	10 ,54	12 ,43
9	»	1,071	6 ,295	8 ,319	10 ,77	12 ,49
10	»	1,016	5 ,989	8 ,468	10 ,76	12 ,44
11	»	1,205	6 ,272	8 ,379	10 ,43	12 ,08
12	»	1,080	6 ,463	8 ,527	10 ,63	12 ,45
		Mittel:	6°,182	8°,385	10°,51	12°,33
			±0°,036	±0°,033	±0°,042	±0°,032.

Es geht aus diesen Zahlen zunächst hervor, dafs die Drehung bei beiden Salzen der Dicke proportional und für rechts und links drehende Krystalle gleich grofs ist, wie diefs auch bei anderen drehenden Substanzen gefunden ist. Sie ist beim Bleisalze etwa $\frac{1}{4}$, bei dem Kalisalze etwa $\frac{1}{3}$ der des Quarzes, also immerhin noch beträchtlich zu nennen. Es zeigen die Zahlen ferner unter einander eine hinreichende Uebereinstimmung, wie man sie mit Rücksicht auf die Einfachheit der Theilung des Kreises am Polarisationsapparate nicht gröfser erwarten konnte, und aus der Gröfse der angegebenen wahrscheinlichen Fehler geht hervor, dafs die Endresultate mit hinreichender Annäherung die wirklichen Werthe darstellen. Hätten von beiden Salzen dickere Krystalle benutzt werden können, so würde diefs in noch höherem Grade zu erreichen gewesen seyn. Bei dem Bleisalze welches allerdings in fast zolldicken Krystallen mit Leichtigkeit erhalten wird, war diefs nicht möglich, weil nur Krystalle von den benutzten Dimensionen die nothwendige Klarheit zeigten. Beim Kalisalze konnten selbst diese Dikken nicht erreicht werden, wenigstens nie bei den mit der Endfläche aufgewachsenen Krystallen, und nur diese konnten benutzt werden, da sie allein die Endfläche in gröfserer Ausdehnung besitzen. Es krystallisirt das Kalisalz meistens mit vollkommen frei ausgebildeten und oft bis zu 6, auch 8^{mm} abstehenden Endflächen. diese haben aber dann eine so geringe Ausdehnung, dafs die Krystalle sich zu den beschriebenen Versuchen nicht eignen. Durch den gröfseren

Werth der Drehung bei diesem Salze hat indeſs die Beschränkung in der Wahl der Dicken der Krystalle auf das Endresultat keinen so bedeutenden Einfluſs haben können.

2. Die beiden anderen Salze, welche ebenfalls Circularpolarisation zeigen, der unterschwefelsaure Strontian und der unterschwefelsaure Kalk, konnten nach der beschriebenen Broch'schen Methode nicht untersucht werden, da sie keinen nur einigermaaſsen erkennbaren dunkelen Streifen im Spektrum gaben. Nur bei den dickeren Krystallen war bei groſser Aufmerksamkeit, und wenn das Sonnenlicht möglichst geschwächt war, ein wandernder schwacher Schatten zu erkennen, sobald der analysirende Nicol gedreht wurde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, daſs bei diesen Salzen die Drehung eine bedeutend geringere, als bei den zuerst angeführten ist und dann auch darin, daſs Krystalle mit hinreichend groſser Endfläche nur in geringen Dicken von homogener Beschaffenheit und genügender Klarheit erhalten werden konnten.

Unter Anwendung der Methode in der sehr sinnreich veränderten Form, wie sie Lüdtge kürzlich angegeben hat[1]), ist es aber auch hier gelungen, den oben mitgetheilten gleichwerthige Resultate zu erhalten. Die Veränderung besteht darin, daſs zwischen den festen Nicol und die zu untersuchende Krystallplatte eine aus rechts und links drehendem, senkrecht zur Axe geschnittenem Quarze bestehende Doppelplatte so eingeschaltet wird, daſs die Trennungsfläche senkrecht zur vertikalen Kante des zerstreuenden Prismas durch die gemeinsame Axe beider Nicols geht und das einfallende Licht somit zur Hälfte den rechts, zur Hälfte den links drehenden Quarz durchstrahlen muſs. Wendet man, wie das bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen ist, eine Doppelplatte von $3^{mm},75$ Dicke an, die bei parallelen Nicols die empfindliche blauviolette Farbe zeigt, so beobachtet man, so lange die drehende Substanz noch nicht an ihre Stelle gebracht ist, im Grün einen einzigen vertikalen dunkelen Streifen. Bei einer Drehung des analysirenden

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 273.

Nicols trennt derselbe sich an der, der Trennungsfläche des Doppelquarzes entsprechenden und durch das ganze Spektrum gehenden Linie in einen oberen und einen unteren Theil, von denen der eine nach rechts, der andere nach links wandert.

Eine eben solche Theilung und seitliche Verschiebung der beiden Hälften bewirkt bei feststehenden parallelen Nicols auch die eingesetzte drehende Substanz; die Gröfse der Verschiebung hängt von der Dicke der Platte ab. Durch eine Drehung des analysirenden Nicols ist man im Stande, die beiden Hälften einander wieder zu nähern und sie so über einander zu bringen, dafs sie wiederum einen einzigen vertikalen Streifen darstellen. Die Richtung der Drehung giebt an, ob der Krystall ein rechts oder ein links drehender ist und der Drehungswinkel stellt die Gröfse dar, um welche der eingeschaltete Krystall die Polarisationsebene des Lichtes von der Farbe gedreht hat, an deren Stelle im Spektrum der dunkele Streifen sich befindet. Es kann die Einstellung mit grofser Genauigkeit bewirkt werden, da die geringste Abweichung der beiden Hälften des dunkelen Streifens von einer gegenseitigen geradlinigen Verlängerung sofort mit Leichtigkeit erkannt und vermieden wird.

Der einzige Nachtheil dieser Methode besteht darin, dafs die Drehung nur für einen bestimmten Theil des Spektrums ermittelt werden kann, wenn man nicht über eine gröfsere Reihe verschieden dicker Doppelquarze verfügt, und auch dann ist es nicht möglich, dieselbe für jede beliebige Fraunhofer'sche Linie festzustellen. In dem vorliegende Falle ist dieser Nachtheil aber unwesentlich, da es hier zunächst nur auf den Nachweis der Drehung ankömmt und es genügt, wenn sie für eine einigermaafsen sicher bezeichnete Farbe bestimmt werden kann.

Die beiden folgenden Tabellen enthalten die nach dieser Methode gewonnenen Resultate:

3. Unterschwefelsaurer Kalk, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1mm Dicke
1	Rechts	2,084	2,019
2	»	2,415	2,023
3	»	1,383	2,155
4	Links	1,934	2,172
5	»	2,081	2,028
6	»	1,701	2,140
7	»	2,017	2,097
		Mittel:	2,091 ±0,018.

4. Unterschwefelsaurer Strontian, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1mm Dicke
1	Rechts	1,654	1,663
2	»	1,721	1,633
3	»	1,388	1,628
4	»	1,804	1,618
5	»	1,397	1,641
6	Links	1,646	1,646
7	»	1,575	1,663
		Mittel:	1,642 ±0,004.

Aus den erhaltenen Zahlen geht zunächst wiederum hervor, dafs die Drehung der Dicke proportional ist und den nämlichen Werth für die rechts und für die links drehenden Krystalle hat. Ihre grofse Uebereinstimmung, ungeachtet des an und für sich sehr kleinen Betrages der Drehung und der geringen Dicke der untersuchten Krystalle, zeigt aber gleichzeitig, wie genau nach der veränderten Broch'schen Methode mit Hülfe eines eingeschalteten Doppelquarzes beobachtet werden kann.

3. Von den untersuchten Salzen bilden der unterschwefelsaure Strontian und das unterschwefelsaure Bleioxyd ein

dem letzteren isomorphes, in grofsen sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz mit gleichfalls 4 Aeq. Wasser. Da jedes der beiden zusammensetzenden Salze Circularpolarisation zeigt, so konnte man erwarten, dafs das Doppelsalz dieselbe Eigenschaft besitzen würde. Die angestellten Versuche haben aber, selbst nicht unter Anwendung der zuletzt erwähnten Methode, eine irgend wie angebbare Drehung der Polarisationsebene nicht beobachten lassen. Dem ungeachtet möchte ich aus diesem Resultate nicht ohne Weiteres auf die absolute Abwesenheit jeder Spur von Circularpolarisation schliefsen, sondern daraus zunächst nur folgern, dafs ihr Werth ein so geringer ist, dafs sie bei der sehr unbedeutenden Dicke der dargestellten Krystalle, die unter einer grofsen Zahl im Maximum nur $0^{mm},987$ betragen hat, nicht mehr gemessen werden konnte. Sollte mein Bemühen, bedeutend stärkere Krystalle zu erhalten, von Erfolg seyn, so werde ich nicht unterlassen, sie von Neuem einer Prüfung zu unterwerfen.

4. Nächst dem Nachweise einer gröfseren Zahl neuer circularpolarisirender Körper würde es namentlich von Interesse seyn, darunter einen oder mehrere zu finden, welche einen Zusammenhang zwischen ihren Krystallformen und der Art der Drehung erkennen liefsen, da unter den wenigen bekannten circularpolarisirenden Krystallen diefs bis jetzt nur bei einem Theile möglich ist. Es würde diefs um so wichtiger seyn, als dadurch vielleicht die Frage ihrer Lösung näher gerückt würde, welche der verschiedenen über den Zusammenhang zwischen Drehungsrichtung und Krystallform aufgestellten Ansichten die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich hat [1]). In neuester Zeit hat Groth eine solche Wechselbeziehung zwischen Krystallform und Drehung der Polarisationsebene noch beim sechsgliedrigen überjodsauren Natron [2]) durch Auffindung von zweierlei Arten Trapezflächen nachgewiesen, während Des Cloizeaux an dem von ihm als circularpolarisirend erkannten, gleichfalls sechsglie-

1) Vergl. v. Lang, diese Ann. Bd. 137, S. 447.
2) Diese Ann. Bd. 137, S. 433.

drigen Benzil [1]) hemiëdrische Formen nicht hat finden können, die eine gleiche Deutung zulassen.

Bei den vier untersuchten unterschwefelsauren Salzen, deren Krystallformen der Hauptsache nach bekannt sind, habe ich mich gleichfalls bemüht, solche hemiëdrische Formen zu finden, und zu dem Zwecke eine grofse Zahl der best ausgebildeten Krystalle beobachtet, aber ohne jeden Erfolg. Das Kalisalz zeigt zwar an sehr kleinen Krystallen, welche bei der Darstellung einer weiter unten zu erwähnenden Verbindung mit Chlornatrium erhalten sind, vorherrschend ein aus der zweiten Säule entstandenes trigonales Prisma mit den Flächen der ersten Säule als kaum bemerkbaren Zuschärfungen, im Uebrigen aber nur die Flächen der ersten sechsseitigen Pyramide. Das Strontian- und das Kalksalz haben andere als die bekannten Flächen nicht gegeben. Es wäre indefs möglich, dafs an einzelnen Krystallexemplaren die eine oder die andere Form auch als trigonale Pyramide aufträte, wie diefs Groth bei einer neuen krystallographischen Untersuchung des Bleisalzes [2]) für die Form $\frac{1}{2}P = \infty a : a : a : \frac{1}{2}c$ gefunden hat, die an anderen Exemplaren zwar auch in den zweiten Zonen auftritt, ebenso wie diefs mit der Fläche $\frac{2}{3}P = \infty a : a : a : \frac{2}{3}c$ der Fall ist. Würde von irgend einer dieser Formen nur das Hauptrhomboëder auftreten, so würde die Lage der etwa vorhandenen trigonalen zweiten Säule, wie sie beim Kalisalze sich bildet, zu den Flächen des Rhomboëders vielleicht dem Sinne der Drehung entsprechend seyn und zur Vorausstimmung dienen können.

3. Während die übrigen untersuchten Salze, namentlich das Kalisalz, nur mit der gröfsten Mühe und Sorgfalt in nur einigermaafsen brauchbaren Krystallen dargestellt werden können, zeichnet sich das Bleisalz durch selten vollkommene Krystallisationsfähigkeit aus. Mit der gröfsten Leichtigkeit können sehr flächenreiche Krystalle dieses Salzes in untadelhafter äufserer Form von beträchtlichen Dimensionen

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 629.
2) Diese Ann. Bd. 135, S. 663 bis 65.

dargestellt werden. Diese Eigenschaft des Salzes liefs es als möglich erscheinen, an seinen Krystallen auf künstlichem Wege neue Flächen hervorzubringen und unter diesen vielleicht solche, deren Lage dem Sinne der Drehung der Polarisationsebene entspräche, wie diefs Marbach beim bromsauren Natron [1]) gelungen ist.

Um diesen Versuch zu machen, wurden in eine krystallisationsfähige Lösung gröfsere Krystalle gelegt, an deren Seitenecken mit einem Messer Flächen von der ungefähren Richtung, zum Theil einer linken, zum Theil einer rechten Trapezfläche möglichst eben angeschnitten waren. Die Krystalle wuchsen in der Lösung weiter und an einigen der abgeschnittenen Stellen bildeten sich vollkommen spiegelnde neue Flächen, an einzelnen sogar mehrere von verschiedener Neigung gegen die Hauptaxe. Gleichzeitig traten aber auch an anderen nicht verletzten Stellen des Krystalles, an den verschiedenen Endkanten, verschiedene neue, sonst nie beobachtete Flächen auf. Es mag seyn, dafs hier das Berühren mit der Hand und das dadurch bedingte geringe Befetten in ähnlicher Weise gewirkt hat, wie diefs von Jakobsen beim chlorsauren Natron [2]) beobachtet ist.

Zur Bildung der neuen Flächen an den abgeschnittenen Stellen genügte gewöhnlich eine Zeit von 4 bis 6 Stunden. Wurde ein Krystall, an welchem sich diese Flächen gebildet hatten, von Neuem in die Lösung gelegt und bedeutend längere Zeit darin gelassen, so wuchs er zwar gleichfalls weiter, aber die neuen Flächen verschwanden mehr und mehr, sie wurden rauher und es traten statt derselben vereinzelte kleine Flächen auf, die sämmtlich einer der ursprünglich benachbarten Flächen parallel waren und schliefslich dieselbe wieder ergänzten.

Um die neuen Flächen zu bestimmen, sind mehrere sorgfältige Messungen ausgeführt, auch an anderen schon bekannten Flächen. Danach treten das Prisma zweiter Ordnung, und zwar allem Anscheine nach als trigonales Prisma,

1) Diese Ann. Bd. 99, S. 457.

2) Diese Ann. Bd. 113, S. 498.

und in derselben Vertikalzone die Fläche $2a:a:2a:c=\frac{1}{2}P$ namentlich häufig auf. Ab und an werden noch einige Flächen geringerer Neigung gegen die Hauptaxe beobachtet. An einigen Krystallen wurde auch an vorher unverletzten Stellen eine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen P und dem in der benachbarten Zone belegenen $\frac{1}{2}P$ gerade abstumpfte. Diese Fläche trat doppelt auf und zwar noch an der Kante desselben P mit einem zur anderen Seite gelegenen $\frac{1}{2}P$. Beide Flächen gehören also einem Skalenoëder $\frac{7}{3}a:a:\frac{7}{4}a:\frac{7}{10}c$ an, dessen stumpfe Endkanten über P liegen.

Hiernach tritt an dem Bleisalze eine hemiëdrische Form wirklich auf, die man als Tetartoëder erwartet, um aus ihr den Sinn der Drehung bestimmen zu können. Es wäre möglich, dafs an diesem Salze noch andere Skalenoëder auftreten können, von denen das eine oder das andere die Eigenschaft besitzt, nochmals und der Art der Drehung entsprechend hemiëdrisch zu werden. Bis jetzt sind andere Flächen als die genannten indefs nicht hervorgebracht und es ist demnach zur Zeit auch bei diesem Salze noch nicht möglich, die Richtung der Drehung der Polarisationsebene im Voraus zu bestimmen.

6. Es ist bereits erwähnt, dafs in derselben Weise, wie diefs bei den anderen circularpolarisirenden Krystallen, mit Ausnahme des viergliedrigen schwefelsauren Strychnins, beobachtet ist, auch die Lösungen der hier untersuchten vier unterschwefelsauren Salze die Polarisationsebene des Lichtes nicht drehen. Ebenso verhält sich eine Lösung des Doppelsalzes aus unterschwefelsaurem Bleioxyd und Strontian, von dem es allerdings noch nicht mit Gewifsheit gesagt werden kann, ob es überhaupt circularpolarisirend ist. Als ein weiteres interessantes Beispiel dafür, wie circularpolarisirende Substanzen diese Eigenschaft verlieren, sobald der physikalische Zustand geändert wird, in welchem sie beobachtet ist, zeigt das Doppelsalz, welches man aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Kali und Chlornatrium erhält.

Diefs Doppelsalz dürfte gleichzeitig von einigem chemischen Interesse seyn, da es zu der sehr wenig zahlreichen

Klasse von Doppelsalzen gehört, in denen zwei verschiedene Säuren und zwei verschiedene Metalle enthalten sind. Es ist zusammengesetzt aus zwei Aequivalenten des unterschwefelsauren Kalis und einem Aequivalente Chlornatrium, wie übereinstimmend aus vier Analysen hervorgeht, die zu seiner Bestimmung mit Proben aus verschiedenen Auflösungen der zusammensetzenden Salze ausgeführt sind [1]).

Die gewöhnlichste Form, in welcher es krystallisirt, ist dem Anscheine nach ein Würfel mit Granatoëderflächen. Die Beobachtung unter dem Polarisationsapparate zeigt aber, dafs es viergliedrig seyn mufs und dafs die beobachteten Flächen der ersten Säule, der Endfläche, dem Grundoktaëder und der zweiten Säule angehören. Es zeigt das Ringsystem der optisch einaxigen Krystalle mit dem schwarzen Kreuze und verhält sich optisch negativ. Von Circularpolarisation zeigen selbst die dicksten Krystalle keine Spur. Unter Umständen, die wahrscheinlich durch Temperaturverschiedenheiten bedingt sind, erscheint das Salz auch sofort äufserlich als viergliedrig, indem dann das Oktaëder vorherrschend wird und in Verbindung mit der Endfläche allein oder mit dieser und den Flächen der ersten oder der zweiten Säule verbunden auftritt.

Um seine Krystallform genauer festzustellen, sind an einer gröfseren Anzahl von Exemplaren Winkelmessungen angestellt. Dieselben führten Anfangs zu gar keinem bestimmten Resultate, indem sich für den Seitenkantenwinkel zweier Oktaëderflächen, zwischen den Normalen derselben, Werthe ergaben, die zwischen 70° 36′ (fast genau dem Werthe 70° 31′,7 beim regulären Oktaëder) bis 79° 44′ schwankten. Es ist gewifs selten ein Salz beobachtet, welches bei genau gleicher Zusammensetzung so bedeutende Unterschiede in seiner Krystallform zeigt. Bedingt sind sie

1) *a)* Die angewandten Salzmengen in Grammen 0,2950, 0,1650, 0,8895 haben Glühverluste (schweflige Säure) von bez. 0,0620, 0,0370, 0,1895 statt der berechneten Verluste bez. 0,0604, 0,0331 und 0,1918 ergeben; *b)* 0,3105 des Salzes haben nach dem Glühen 0,2500 schwefelsauren Baryt geliefert statt der berechneten Menge 0,2439.

ohne Frage durch das Vorhandenseyn bedeutender unregelmäfsiger innerer Spannungen der Krystalle, die man bei den vielfachen schlierenartigen Streifungen auf den Flächen der sehr harten Krystalle annehmen mufs. Besonders ausgesuchte Krystalle mit gleichmäfsig ebenen und vollkommen spiegelnden Flächen haben denn auch einigermaafsen übereinstimmende Resultate ergeben und die wahrscheinlichen Werthe der Grundform mit einiger Annäherung zu bestimmen erlaubt. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No. des Krystalles	Beobachtete Winkel		Berechneter Winkel $(1\,1\,1):(1\,1\,\bar{1})$
1	$(1\,1\,1):(0\,0\,1)=$	53° 10',8	73° 58',4
»	$(\bar{1}\,1\,1):(0\,0\,1)=$	52 55,0	74 10,0
2	$(1\,1\,1):(0\,0\,1)=$	52 27,0	75 6,0
»	$(\bar{1}\,1\,1):(0\,0\,1)=$	52 48,0	74 12,0
3	$(1\,1\,1):(0\,0\,1)=$	52 56,7	74 6,6
»	$(\bar{1}\,1\,1):(0\,0\,1)=$	52 51,0	74 18,0
	Mittel:	52° 51',4 ± 3',9.	74° 19'

Danach ist das Axenverhältnifs des beobachteten viergliedrigen Oktaëders:

$$a:c=1:0{,}9335.$$

Proskau, 9. Oktober 1869.

III. *Ueber einige Punkte in der Theorie der Capillarerscheinungen;*
von J. Stahl.

Es soll hier nicht das Verhältnifs besprochen werden, in dem die Theorie der Capillarerscheinungen zur Erfahrung steht, sondern es soll hier nur versucht werden, einige

Punkte dieser Theorie aufzuhellen, die bis jetzt dunkel geblieben zu seyn scheinen. Dabei soll nicht auf diejenigen Arbeiten Rücksicht genommen werden, welche, wie die von Wertheim [1]) und Holtzmann [2]), von willkürlichen oder irrigen Voraussetzungen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten ausgehend der gegenwärtigen Theorie keinen bedeutenden Schaden zugefügt haben, ebenso nicht auf diejenigen, in welchen, wie in der kleinen Arbeit von Gilbert [3]) ein aus einer richtigen Rechnung gezogenes richtiges Resultat auf eine unrichtige Art gedeutet wurde etc. Wohl aber müssen hier diejenigen Arbeiten einer Analyse unterworfen werden, welche, obgleich sie in den Ansichten der Physiker über die Erklärung der Capillarerscheinungen keine Revolution erzeugt haben, von der Laplace'schen Theorie in einem Punkte von minderer Wichtigkeit abweichend, grofse Zweifel über die Richtigkeit und vielleicht auch Möglichkeit einer mathematischen Theorie der Capillarerscheinungen überhaupt unter die Physiker geworfen haben. Bei der Prüfung dieser Arbeiten scheint es am geeignetsten, den historischen Weg zu verfolgen.

Laplace [4]) hat zuerst eine mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie der Capillarerscheinungen gegeben, wobei er in der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeit die Dichte derselben als constant betrachtete und ferner, Clairaut näher bestimmend, annahm, dafs die Molecüle der Körper auf einander anziehend wirken, dafs aber diese Anziehung nur in unmerklichen Entfernungen eine merkliche Gröfse habe, in allen merklichen Entfernungen aber verschwindend klein sey. Er stellte die Differentialgleichung für die capillare Oberfläche auf und fand auch das zweite Gesetz der Capillartheorie über die Beständigkeit des Randwinkels

1) *Mém. sur la capillarité*, unter den nachgelassenen Papieren Wertheim's gefunden.

2) Ueber die Theorie der Erscheinungen der Capillarität, Stuttgart 1861.

3) Pogg. Ann. Bd. 102.

4) Supplement zum X. Buch der *Mécanique céleste* — deutsch von Brandes im 33. Bd. von Gilb. Ann.

zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Haarröhrchenwand auf, ohne einen strengen analytischen Beweis dafür zu geben. Gaufs[1]) bestätigte durch eine strenge und elegante Rechnung mittelst des Prinzips der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie und gab insbesondere von dem zweiten Hauptsatz dieser Theorie eine blofs auf die Natur der Molecularanziehung gestützte Begründung; doch war auch er von der Annahme einer gleichmäfsigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse nicht abgewichen. Gegen die Theorie von Laplace wurden gleich anfangs und später mehrfach Einwürfe erhoben, die indessen entweder selbst keinen innern Halt hatten, oder von Nicht-Mathematikern (Naturphilosophen) herrührten, die wenig geeignet zu seyn scheinen, über eine so schwierige mathematische Theorie richtig zu urtheilen, wohl aber, die Mathematik bei physikalischen Problemen zu verdächtigen. Die Einwürfe aber von einiger Bedeutung wurden siegreich widerlegt (Petit). Auch Young's Angriffe haben keine Bedeutung erlangt. Einen Einwurf zog er aus einer Erscheinung, die mit der Laplace'schen Theorie im Widerspruch stehen sollte; aber Poisson hat später die Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit der Theorie von Laplace nachgewiesen. Ein zweiter Einwurf bezog sich darauf, dafs Laplace nur anziehende Kräfte angenommen und keine Rücksicht auf die repulsive Kraft der Wärme genommen habe; diefs scheint aber, unter der Voraussetzung, dafs die anziehenden Kräfte noch immer über die abstofsenden das Uebergewicht behaupten, kein eigentlicher Einwurf zu seyn, da er nur das Wirkungsgesetz der Molecüle näher bestimmt, die Theorie selbst aber wird dadurch nicht geändert.

Desto mehr Aufsehen erregte die Arbeit von Poisson[2]), in welcher der Laplace'schen Theorie der Einwurf gemacht wird, dafs sie nicht vermögend sey, die Erscheinun-

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii.* Göttingen 1830.

2) *Nouvelle théorie del' action capillaire, Paris* 1831.

gen der Capillarität zu erklären, da sie von der Annahme einer gleichmäfsigen Dichte der Flüssigkeit ausgehe; es sey aber zur Erklärung der Capillarerscheinungen nothwendig, die Dichte der Flüssigkeit gegen den Umfang zu als veränderlich, gegen eine freie Oberfläche zu als rasch abnehmend, gegen die Wände des Gefäfses zu im Allgemeinen als rasch wachsend anzunehmen. Diesen Schlufs zog er aus drei Betrachtungen. Aus der ersten sollte folgen, dafs die Gröfse K in der Laplace'schen Theorie, welche daselbst als positiv betrachtet wird, im Gegentheil negativ sey; aus der zweiten, dafs die Gröfse H in der Laplace'schen Theorie Null sey, woraus hervorgehen würde, dafs die Theorie von Laplace die Capillarerscheinungen nicht zu erklären vermöge; aus der dritten, dafs das Wirkungsgesetz zwischen den Molecülen der festen Wände und denen der Flüssigkeit dasselbe sey wie das zwischen den Molecülen der Flüssigkeit untereinander. Alleweil aber blieb das merkwürdig, ja so zu sagen verdächtig, dafs Poisson für die capillare Oberfläche und für den Randwinkel wieder Gleichungen von derselben Form gefunden hat wie die in der Theorie von Laplace sind, wenn auch die Ausdrücke in bestimmten Integralen der besonderen beständigen Gröfsen in beiden Theorien andere sind. Die neue Theorie scheint übrigens schon anfangs einen starken Mifston erregt zu haben, indem sie einigen Physikern zu unerquicklichen Raisonnements [Z. B. Link], Arago sogar zu einem harten Ausspruch über sie Veranlassung gab; Nicht-Mathematiker wie Parrot[1]) und Mile[2]) begannen an der Zulässigkeit der Analysis und Richtigkeit der mathematischen Resultate bei physikalischen Problemen zu zweifeln, aber die meisten Mathematiker, die über diesen Gegenstand geschrieben haben, scheinen die Richtigkeit der Einwürfe Poisson's anerkannt zu haben, ohne dafs sie dieselben gehörig untersucht haben. Aber der neuen Theorie blieb eine Hauptschwierigkeit, die sie nicht glücklich hinweg ge-

1) Pogg. Ann. Bd. 26 und 27.

2) Pogg. Ann. Bd. 45.

räumt hat, die nämlich, dafs das Princip der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie bestätigt. Hier mufs ich auf eine von der Petersburger Akademie gekrönte Abhandlung über die Theorie der Capillarerscheinungen von dem russischen Professor Davidow[1]) aufmerksam machen, welche auf das Princip der virtuellen Bewegungen gegründet und von der Annahme einer raschen Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeit gegen den Umfang zu ausgehend, das mit der Poisson'schen Theorie übereinstimmende Resultat liefert, dafs eine Theorie der Capillarerscheinungen unmöglich sey, wenn man von den Dichtigkeitsänderungen an der freien Oberfläche abstrahirt. Aber diese Behauptung rührt von der Vernachlässigung eines Gliedes her, die gerade für den Fall einer constanten Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht zulässig ist, wie später gezeigt werden wird, und ist darum falsch.

Während Beer[2]) nicht versuchte, an der Richtigkeit der Einwürfe Poisson's zu rütteln, sondern nur die Anwendbarkeit des Princips der virtuellen Bewegungen bei dieser Art physikalischer Probleme in Frage stellte, hatte Bède[3]) schon die Kühnheit diese Einwürfe anzugreifen, und er stellte sie als Folge einer Vernachlässigung von Gliedern in der Rechnung Poisson's dar. Indefs scheint hiermit die schwierige Frage nicht endgültig gelöst zu seyn, und dann ist diefs auch gar nicht der Weg, auf dem solches geschehen könnte. Beer scheint, wenn ich ihn richtig verstanden habe, die virtuellen Momente der Molecularkräfte wie unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung betrachtet zu haben, und dabei hat ihn wahrscheinlich folgende Betrachtung geführt. Stellt man sich die Körper als aus kleinsten Theilchen Molecülen bestehend vor, die durch endliche, sehr kleine Zwischenräume von einander getrennt

1) *La théorie des phénomènes capillaires* — deutsch in Erman's Archiv Bd. 16.

2) Pogg. Ann. Bd. 96.

3) *Recherches sur la capillarité* in den *mém. couronnées de Brux.* 30. *Bd.*

sind, so werden bei der Ableitung der Variationsformel stillschweigend nur solche Verschiebungen eines Theilchens angenommen, welche nicht blofs gegen die Linieneinheit, sondern auch gegen die Entfernung zweier Nachbarmolecüle als verschwindend klein angesehen werden. Denkt man sich jetzt den Körper als eine stetige Masse, so wird die Entfernung zweier benachbarter Molecüle ein Differential erster, und deswegen die Variation des Ortes des Molecüles ein Differential zweiter Ordnung werden müssen. Deutlich hat sich Beer nicht ausgesprochen, die Stelle, welche mich zum Glauben verleitet hat, als sey Beer wirklich von der vorigen Betrachtung geleitet worden, ist folgende: »Wenn also Molecularkräfte thätig sind, so ist es im Allgemeinen durchaus nicht gestattet, das Zeichen δ durch eine Variation zu deuten, wodurch Theilchen der Flüssigkeit aus ihren Gleichgewichtslagen um Gröfsen verschoben werden, die mit der Entfernung zweier nächst an einander liegenden Theilchen in Vergleich treten.« Obgleich er sich die Körper als aus Molecülen bestehend denkt, so scheint es, als ob er hier die Entfernung zweier Flüssigkeitstheilchen als ein Differential betrachtet und seine frühere Hypothese über die Constitution der Körper mit der Annahme, die Körper seyen stetig, vertauscht habe. Es ist aber durchaus kein Grund vorhanden, die Variationen der Oerter der Molecüle als unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung zu betrachten, weder unter dieser, noch jener Hypothese, und demnach ist auch dieser Versuch eine endgiltige Entscheidung herbeizuführen, als ein mifslungener zu betrachten.

Diefs ist der gegenwärtige Stand der Capillartheorie und in der That ist dieser kein erfreulicher. Das grofse Ansehen Poisson's als Mathematiker ist ohne Zweifel Ursache gewesen, dafs sich die Physiker so lange gescheut haben, die Richtigkeit seiner Einwürfe gegen die Laplace'sche Theorie direkt zu untersuchen. Zwar hat Minding [1]) auf eine glückliche Art die Unrichtigkeit der zwei ersten Einwürfe bewiesen, aber er scheint nicht beachtet worden

1) Dove's Repertorium der Physik, Bd. 5.

zu seyn. Und in der That, prüft man die drei Einwürfe Poisson's genau, so wird man nicht umhin können mit Minding im Urtheile über ihre Unrichtigkeit übereinzustimmen. Wenn es nun aber auch keinem Zweifel mehr unterliegt, dafs Poisson sich hier geirrt hat, so hat er sich doch um die Theorie selbst viele Verdienste erworben. Er hat nicht allein die Theorie in allen ihren Theilen vervollkommt und vermehrt und aus statischen Betrachtungen auf eine strenge, wenngleich weitläufige Art das Gesetz über die Beständigkeit des Randwinkels bewiesen, sondern er hat auch Irrthümer der ältern Theorie berichtigt. Er hat zuerst den von Laplace aufgestellten Ausdruck für den horizontalen Druck der Flüssigkeit auf eine verticale Ebene, auf dessen Unvollständigkeit schon Young aufmerksam gemacht und woraus er einen Einwurf gegen die Laplace'sche Theorie gezogen hatte, ergänzt, und hat ferner die Erscheinung der scheinbaren Veränderlichkeit des Randwinkels, wenn die Flüssigkeit das Ende des Haarröhrchens erreicht, welche Laplace als seiner Theorie widerstreitend angesehen hat, in Uebereinstimmung mit dieser Theorie gebracht.

Wir gehen nun zur Untersuchung der Einwürfe Poisson's über. Stelle AOB Fig. 7 Taf. I die capillare Oberfläche und $O\varepsilon$ einen unendlich dünnen cylindrischen Kanal vor, dessen Projection auf eine Verticale h sey. Sey ferner ϱ die Dichte der Flüssigkeit und $(\lambda\lambda')$ der gröfste und kleinste Krümmungshalbmesser der Oberfläche im Punkte O. Nach Poisson kann nur dann der Flüssigkeitskanal im Gleichgewichte seyn, wenn die Summe der auf ihn wirkenden Kräfte, auf die Einheit der Fläche bezogen, gleich Null ist. Diese Kräfte sind aber: die Molecularkraft: $K - \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right)$, der Druck der Flüssigkeitssäule in $\varepsilon : g\varrho h$, und vielleicht noch ein Oberflächendruck in $O : P$. Demnach mufs nach Poisson seyn:

$$K - \frac{H}{2}\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'}\right) + g\varrho h + P = 0.$$

Daraus folgert Poisson, dafs K, welches in der Theorie von Laplace als eine positive ungeheuer grofse, constante

Zahl betrachtet wird, auch negativ werden könne. Aber diese Gleichung macht das Princip, worauf sie gegründet ist, von vornherein verdächtig, da sie, lauter Constante und nur eine einzige Veränderliche enthaltend, illusorisch wird. Und in der That ist es zum Gleichgewichte der Flüssigkeitssäule in dem Kanale $O\varepsilon$ durchaus nicht erforderlich, dafs die auf sie wirkenden Kräfte sich aufheben, sondern nur, dafs sie dem in ε aufwärts wirkenden Gegendrucke das Gleichgewicht halten. Es kann demnach weder die Folgerung aus der ersten Betrachtung, noch die aus der zweiten, dafs $H=0$ sey, als richtig anerkannt werden, da auch die zweite Betrachtung auf dieselbe mangelhafte statische Betrachtung gegründet ist wie die erste.

Wir kommen zur dritten Betrachtung. Bezeichnet H' einen Ausdruck von derselben Form wie H ist, und bezieht sich H' auf das Verhältnifs der Flüssigkeit zum Haarröhrchen (Adhäsion) im Gegensatz zu H, welches die Cohäsion der Flüssigkeit bestimmt, bedeutet ferner c den Umfang eines Haarröhrchens mit verticalen Wänden, so hat Laplace für das Gewicht $\varDelta$ des vom Haarröhrchen gehobenen Flüssigkeitssäulchens folgenden Ausdruck aufgestellt:

$$\varDelta = c\,(2H' - \mathrm{H}).$$

Poisson hat nun in seiner dritten Betrachtung für $\varDelta$ einen zweiten Ausdruck:

$$\varDelta = cH$$

abgeleitet, und wenn ich ihn recht verstanden habe, scheint seiner Rechnung folgende Idee zu Grunde zu liegen. Sowie das Haarröhrchen, so kann auch das der Wand des Haarröhrchens zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von beliebiger, aber unmerklicher Dicke als Ursache der Erhebung einer Flüssigkeitssäule betrachtet werden und heifst $\varDelta'$ das Gewicht dieser Säule, so gilt auch für $\varDelta'$ die obere Formel für $\varDelta$, nur hat man darin für $H':H$ zu setzen. Daraus folgt $\varDelta' = cH$, und da $\varDelta'$ von $\varDelta$ nur um eine unmerkliche Gröfse, um das Gewicht des der Röhrchenwand anliegenden flüssigen Häutchens von unmerklicher Dicke, verschieden ist, so ist auch $\varDelta = cH$. Daraus folgt nun,

dafs $H' = H$ ist, dafs also die Röhre in ihrer Wirkung auf das Flüssige nicht verschieden ist von der Flüssigkeit in ihrer Wirkung auf sich selbst, dafs man also Haarröhrchen und Flüssigkeit als wie eine und dieselbe Materie betrachten müsse. In diesem Falle hören aber alle Wirkungen der Capillarität auf.

Abgesehen davon, dafs die letzte Behauptung Poisson's an sich falsch ist und man dieselbe durchaus nicht gelten lassen könnte, wenn nicht der dritten Betrachtung der Beweis von $H = 0$ vorangegangen wäre, ist auch die Idee, welche Poisson hier geleitet hat, unrichtig. Denn gesetzt auch, das Haarröhrchen sey in seiner Wirkung vom Flüssigen nicht verschieden, so würde doch ein Aufsteigen der Flüssigkeit erfolgen, weil das Haarröhrchen ein starrer Körper ist. Deutlicher ist diefs in der Gleichung ausgesprochen, welche das Princip der virtuellen Bewegungen aufstellt. Wenn nun das der Haarröhrchenwand zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von unmerklicher Dicke als Ursache einer Erhebung einer Flüssigkeitssäule angesehen und hierbei z. B. die von Laplace aufgestellte Formel für $\varDelta$ angewendet werden soll, so müfste man das Flüssigkeitshäutchen als starr betrachten können, wogegen aber die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen streitet. Es darf daher $\varDelta$ nicht gleich cH gesetzt werden, und somit hat auch dieser Einwurf seine Giltigkeit verloren.

Man darf daher bis jetzt jeden Versuch, in der von Laplace aufgestellten Theorie einen inneren Widerspruch zu entdecken, als mislungen betrachten. Aber die Hypothese einer gleichmäfsigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse ist nicht allein unserer jetzigen Vorstellung über den innern Zustand der Flüssigkeiten nicht mehr nicht conform, sondern es nöthigen uns sogar einige Erscheinungen dieselbe zu verlassen, insbesondere hat Brunner [1]) auf das Verhalten von Alkohol gegenüber Wasser aufmerksam gemacht, welches im directen Widerspruch mit der Formel $\varDelta = c(2H' - H)$ steht.

1) Pogg. Ann. Bd. 70.

Die folgende Untersuchung über die Frage: Mufs man Dichtigkeitsänderungen in der Flüssigkeit in die Theorie der Capillarerscheinungen einführen oder nicht? wird die Unzulässigkeit der Behauptung Dawidow's darthun, was aus den von Poisson aufgestellten Ausdrücken für die besonderen beständigen Gröfsen wegen deren Undurchsichtigkeit nicht geschehen kann.

Wir wollen, da die Rechnung nicht viel complicirter wird, annehmen, im Haarröhrchen stehen zwei Flüssigkeiten übereinander; die obere habe die Dichtigkeit c, die untere die Dichte c'. Seyen ∂m und $\partial m'$ Massenelemente der oberen und unteren Flüssigkeit und ∂M und $\partial M'$ Massenelemente der Haarröhre und des grofsen Behälters $PQRS$ mit den constantan Dichten C und C'. Es mögen U und U' (Fig. 8 Taf. I) die obere und untere capillare Oberfläche im Haarröhrchen, O und O' die der oberen und unteren Flüssigkeit anliegenden Theile der Röhrenoberfläche, endlich U'' die im Vergleich zu U und U' sehr grofse freie Oberfläche der untern Flüssigkeit aufserhalb des Haarröhrchens, welche im gröfsten Theile ihrer Ausdehnung als wie eine horizontale Ebene betrachtet werden kann, und O'' die der Flüssigkeit anliegende Wandfläche des Behälters bedeuten. Während die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten im Innern derselben constant sind, sollen sie gegen den Umfang zu als rasch veränderlich, in zum Umfang parallelen Schichten als überall gleich, und als Function der Länge der Normale n zum Umfang betrachtet und angenommen werden, dafs die Dichtigkeitsänderungen nur Wirkungen der Molecularkräfte sind, und dafs die Schwere keinen Einflufs darauf habe; $\varDelta = \psi(n)$; und $\varDelta' = \psi'(n)$ mögen das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen für die obere und untere Flüssigkeit angeben, aber hierbei mufs bemerkt werden, dafs dieses Gesetz auch bei einer nnd derselben Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung des Umfanges derselben nicht dasselbe, sondern für die verschiedenen Oberflächen, je nachdem sie frei sind oder an eine starre Wand oder an die zweite Flüssigkeit gränzen, jedesmal ein anderes ist. So bestehen also unsere Flüssig-

keiten aus zwei Partien, einer, in welcher die Dichtigkeit constant ist und welche den gröfsten Theil der flüssigen Masse begreift, und einer andern von unmerklicher Dicke und Masse, welche den Umfang der flüssigen Masse bildet und die vorige Partie der Flüssigkeit einhüllt, und in welcher die Dichtigkeit rasch veränderlich ist; wir wollen diese Partie das Flüssigkeitshäutchen nennen. Aber auch das Flüssigkeitshäutchen ist keine durchaus gleiche Masse, sondern mufs als wie aus verschiedenen Stücken zusammengesetzt betrachtet werden, in deren jedem das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen, weil von der Nachbarschaft bedingt, ein anderes ist, je nachdem nämlich das Flüssigkeitshäutchen eine freie Oberfläche darbietet, oder an einen starren oder flüssigen Körper gränzt. Es mögen nun V und V' die Volumina desjenigen Theiles der obern und untern Flüssigkeit bedeuten, dessen Dichtigkeit constant ist. Die Wirkung der Molecularkräfte soll nur in unmerklichen Entfernungen als merklich, in merklichen Entfernungen hingegen als verschwindend betrachtet werden. Es drücke:

$f(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit,

$f_1(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit,

$f_2(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und denen der untern Flüssigkeit,

$f_3(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_4(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_5(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit uud der Wand des Behälters

aus, und es sey ferner:

$$f(r).\partial r = -\partial.\varphi(r) \qquad f_3(r).\partial r = -\partial.\varphi_3(r)$$
$$f_1(r).\partial r = -\partial.\varphi_1(r) \qquad f_4(r).\partial r = -\partial.\varphi_4(r)$$
$$f_2(r).\partial r = -\partial.\varphi_3(r) \qquad f_5(r).\partial r = -\partial.\varphi_5(r).$$

Wirkt nun aufser den Molecularkräften nur noch die Schwere auf die beiden Flüssigkeiten, so mufs für den Fall des Gleichgewichtes der beiden Flüssigkeiten im Haarröhrchen und im Behälter folgender Ausdruck ein Maximum werden. [Man sehe nach Gaufs [1]) und Bertrand [2])].

$$\begin{aligned} W = & -g\int z\partial m - g\int z\partial m' + \tfrac{1}{2}\int \varphi(r).\partial m.\partial m \\ & + \tfrac{1}{2}\int \varphi_1(r).\partial m'.\partial m' + \tfrac{1}{2}\int \varphi_2(r).\partial m.\partial m' \\ & + \int \varphi_3(r).\partial M.\partial m + \int \varphi_4(r).\partial M.\partial m' \\ & + \int \varphi_5(r).\partial M'.\partial m'. \end{aligned}$$

Als Z-Axe wurde die Richtung der Schwere, und als Ebene der $[XY]$ eine beliebige horizontale Ebene angenommen, und zugleich soll hier noch bemerkt werden, dafs diejenigen Integrale in diesem Ausdrucke, welche Molecularwirkungen darstellen, den Factor $\frac{1}{2}$ oder 1 haben, je nachdem die Körpermolecüle, deren Wirkungen aufeinander sie ausdrücken, beide den Flüssigkeiten, oder die einen einer Flüssigkeit und die andern einem starren Körper angehören. Hierauf ist die Behauptung gegründet, dafs Capillarerscheinungen sich auch dann darbieten müssen, wenn die Materie des Haarröhrchens genau dieselbe wäre wie die der Flüssigkeit. Die nächste Aufgabe ist nun die der Auswerthung der bestimmten vielfachen Integrale. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs das Haarröhrchen und der Behälter keine scharfen Kanten und Spitzen darbieten, und dafs ihre Krümmungen stets von der Art sind, dafs man ein Oberflächenelement derselben von der Ausdehnung des Halbmessers der Wirkungssphäre der Molecüle als eben betrachten kann. Die beiden ersten, von der Schwere abhängigen, Integrale, in denen sich

1) *»Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrii«* Göttingen 1830.

2) *Mém. sur la théorie des phénomènes capillaires,* in Liouville Journ. für 1848.

die Integrationen über die gesammten Massen der beiden Flüssigkeiten erstrecken, bestimmen die Höhe des Schwerpunktes der beiden Flüssigkeiten über oder unter der zur (XY) angenommenen Horizontalebene. In beiden können diejenigen Glieder, die sich auf die Flüssigkeitshäutchen beziehen, als unmerkliche Gröfsen vernachlässigt werden, und die Integrationen dürfen sich daher, ohne die Genauigkeit der Rechnung zu beeinträchtigen, auf diejenigen Theile der beiden Flüssigkeiten erstrecken, in denen die Dichtigkeit constant ist. Bedeuten daher ∂V und $\partial V'$ zwei Raumelemente, die der obern und untern Flüssigkeit angehören, so kann man für: $-g\int z\partial m - g\int z\partial m'$ folgende andere Integrale substituiren:

$$-gc\int z\partial V - gc'\int z\partial V'$$

und hier erstrecken sich die Integrationen über die früher mit V und V' bezeichneten Räume.

Bei den drei letzten Integralen im Ausdrucke W' in denen sich die Integrationen über die starren Wände und die ihnen anliegenden Flüssigkeitshäutchen erstrecken, geschieht die Auswerthung auf eine und dieselbe Art. Sey AB (Fig. 9 Taf. I) eine starre Wand, C ein Element des Flüssigkeitshäutchens mit der Dichtigkeit $\psi(n)$, $CD = n$ seine Entfernung von der Wand AB, und CE der Radius der Wirkungssphäre zwischen den Theilchen der Wand und denen der Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist nun etwa folgender: Man bestimme zuerst die Wirkung der Wand auf ein Flüssigkeitstheilchen C, und dehne hierauf, um die Integralwirkung der Wand auf das Flüssigkeitshäutchen zu erhalten, die Integration über das gesammte der Wand anliegende Flüssigkeitshäutchen aus. Die Resultate der Rechnung sind folgende. Setzt man:

$$\int_r^\infty \varphi_3(r).r^2.\partial r = \psi_3(r) \qquad \int_r^\infty \frac{\psi_3(r)}{r^2}.\partial r = X_3(r)$$

$$2\pi C\int_0^\infty X_3(n).\psi(n).n.\partial n = b_3$$

$$\int_r^\infty \varphi_4(r).r^2.\partial r = \psi_4(r) \qquad \int_r^\infty \frac{\psi_4(r)}{r^2}.\partial r = X_4(r)$$

$$2\pi C\int_0^\infty X_4(n).\psi'(n).n.\partial n = b_4$$

$$\int_r^\infty \varphi_5(r).r^2.\partial r = \psi_5(r) \qquad \int_r^\infty \frac{\psi_5(r)}{r^2}.\partial r = X_5(r)$$

$$2\pi C'\int_0^\infty X_5(n).\psi'(n).n.\partial n = b_5$$

so ist:

$$\int \varphi_3(r).\partial M.\partial m = b_3\, O$$

$$\int \varphi_4(r).\partial M.\partial m' = b_4\, O'$$

$$\int \varphi_5(r).\partial M'.\partial m' = b_5\, O''.$$

Hier und in den folgenden Rechnungen werden Glieder vernachlässigt, welche sich auf die Gränzen der U- und O-Flächen beziehen, und welche als unmerkliche Gröfsen von der Ordnung des Halbmessers der Molecularwirkungssphäre betrachtet werden.

Wir gehen zur Auswerthung des Integrals $\frac{1}{2}\int \varphi_2(r).\partial m.\partial m'$ über, in welchem sich die Integration über die der capillaren Oberfläche U' angränzenden Theilchen der beiden Flüssigkeiten erstreckt. Die Dichtigkeit ist in einer und derselben zur U'-Fläche parallelen Schicht überall gleich und ändert sich nur von Schicht zu Schicht und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist etwa folgender: Stellen AB (Fig. 10 Taf. I) ein Stück der U'-Fläche, CD und cd Elemente zweier zur AB parallelen und um n und n' von ihr abstehender Schichten der beiden Flüssigkeiten vor. Man berechne nun zuerst die Wirkung z. B. von CD auf

ein Element der Schichte cd und dehne hierauf die Integration über alle Schichten der obern und alle Elemente der untern Flüssigkeit aus. Setzt man:

$$\int_r^\infty \varphi_2(r).r.\partial r = F_2(r), \quad \pi\int_0^\infty\int_0^\infty F_2(n+n').\psi(n).\psi'(n').\partial n.\partial n' = b_2$$

so ist:

$$\tfrac{1}{2}\int \varphi_2(r).\partial m.\partial m' = b_2.U.$$

Bei den noch übrigen Integralen $\frac{1}{2}\int \varphi(r).\partial m.\partial m$ und $\frac{1}{2}\int \varphi_1(r).\partial m'.\partial m'$, in denen sich die Integrationen über die gesammte Masse der beiden Flüssigkeiten erstrecken, erfolgt die Auswerthung gleichfalls auf eine und dieselbe Art. Hierbei wollen wir jedes Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der eine auf den Theil der Flüssigkeiten mit der constanten Dichte, der andere auf das Flüssigkeitshäutchen bezieht.

Setzt man:

$$\int_r^\infty \varphi(r).r.\partial r = F(r) \qquad \int_0^\infty F(r).\partial r = h$$

$$\int_r^\infty \varphi_1(r).r.\partial r = F'(r) \qquad \int_0^\infty F'(r).\partial r = h',$$

so sind die Werthe der ersten Theile unserer Integrale:

$$2\pi c^2 h V \text{ und } 2\pi c'^2 h' V'.$$

Obgleich wir die Dicke des Flüssigkeitshäutchens als unmerklich bezeichnet haben, so mag dieselbe doch vielmal gröfser als der Radius der Wirkungssphäre der Molecüle seyn; wir wollen sie mit δ bezeichnen. Stelle AB (Fig. 11 Taf. I) ein Oberflächenelement der Flüssigkeit, C ein Massenelement des Flüssigkeitshäutchens, dessen Entfernung CD von AB gleich n sey, $FGHI$ die Wirkungssphäre der Molecüle, und HJ eine zu AB parallele Schicht der Flüssigkeit vor, deren Abstand von $AB:(n-\varepsilon)$ und deren Dichte eine Function von $(n-\varepsilon)$ ist. Setzt man allgemein:

$$\int_{\varepsilon}^{\infty}\varphi(r).r.\partial r = F(\varepsilon),\quad \int_{\varepsilon}^{\infty}\varphi_1(r).r.\partial r = F'(r)$$

$$2\pi\left[\int_0^{\infty}F(\varepsilon).\psi(n+\varepsilon).\partial\varepsilon + \int_0^{n}F(\varepsilon).\psi(n-\varepsilon).\partial\varepsilon\right] = 2\pi G(n)$$

$$\pi\int_0^{\delta}G(n).\psi(n).\partial n = a$$

$$2\pi\left[\int^{\infty}F'(\varepsilon).\psi'(n+\varepsilon).\partial\varepsilon + \int^{n}F'(\varepsilon).\psi'(n-\varepsilon).\partial\varepsilon\right] = 2\pi G'(n)$$

$$\pi\int_0^{\delta}G'(n).\psi'(n).\partial n = b,$$

und nennt die Worte von a und b für die verschiedenen Partien der Flüssigkeitshäutchen:

bei	der	obern	Flüssigkeit	für:	U	: a
»	»	»	»	»	U'	: a'
»	»	»	»	»	O	: a''
»	»	untern	»	»	U''	: b
»	»	»	»	»	U'	: b'
»	»	»	»	»	O'	: b''
»	»	»	»	»	O''	: b'''

so sind die Werthe der zweiten Theile unserer Integrale folgende:

für die obere Flüssigkeit: $aU + a'U' + a''O$
» » untere » $bU'' + b'U' + b''O' + b'''O''$.

Die Auswerthung der Integrale giebt demnach folgenden Ausdruck für W:

$$W = -gc\int z\partial V - gc'\int z\partial V' + 2\pi c^2 h V + 2\pi c'^2 h' V' + aU$$
$$+[a'+b'+b_2]U' + bU'' + [b_3+a'']O + [b_4+b'']O'$$
$$+[b_5+b''']O''.$$

Diesen Ausdruck wollen wir indeſs noch so gestalten, daſs darin nicht V und V' vorkommen; dieſs geschieht durch Elimination von V und V' mittelst der folgenden zwei Gleichungen für die Massen der Flüssigkeiten M und M':

für die obere Flüssigkeit:

$$M = Vc + U\int_0^\delta \psi(n).\partial n + U'\int_0^\delta \psi(n).\partial n + O\int_0^\delta \psi(n).\partial n.$$

für die untere Flüssigkeit:

$$M' = V'c' + U'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n + U''\int_0^\delta \psi'(n).\partial n + O'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n$$
$$+ O''\int_0^\delta \psi'(n).\partial n.$$

Das Resultat der Elimination ist:

$$W - 2\pi chM - 2\pi c'h'M' = -gc\int z\partial V - gc'\int z\partial V' +$$
$$+ U\left[a - 2\pi ch\int_0^\delta \psi(u).\partial n\right] +$$
$$+ U'\left[a' + b' + b_2 - 2\pi ch\int_0^\delta \psi(n).\partial u - 2\pi c'h'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n\right] +$$
$$+ U''\left[b - 2\pi c'h'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n\right] + O\left[a'' + b_3 - 2\pi ch\int_0^\delta \psi(n).dn\right]$$
$$+ O'\left[b'' + b_4 - 2\pi c'h'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n\right] +$$
$$+ O''\left[b''' + b_5 - 2\pi c'h'\int_0^\delta \psi'(n).\partial n\right].$$

In diesem Ausdrucke dürfen die Integralglieder, obgleich die Integrale unmerkliche Gröfsen von der Ordnung des Radius der Molecularwirkungssphäre sind, nicht vernachlässigt werden, da sie h und h' zu Factoren haben, welche wie Gröfsen von der Ordnung

$$\frac{1}{\text{Radius der Molecularwirkungssphäre}}$$

betrachtet werden müssen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht der beiden Flüssigkeiten ist uns in Gestalt eines schwierigen Problems dar-

gestellt, welches in die Variationsrechnung gehört. Bezeichnet man nämlich die Coëfficienten von $[U, U', U'']$ der Reihe nach mit: H, H', H'', und die von $[O, O', O'']$ mit F, F', F'', und mit θ folgenden Ausdruck:

$$\theta = -gc\int z\partial V - gc'\int z\partial V' + HU + H'U' + H''U'' \\ + FO + F'O' + F''O'',$$

so mufs für den Fall des Gleichgewichtes $\delta\theta = 0$ seyn, und aufserdem sind noch zwei Bedingungen analytisch zu erfüllen, die nämlich, dafs bei einer jeden Variation die Massen constant bleiben. Bei dem Geschäfte der Variation wollen wir uns einer kurzen und eleganten Methode bedienen, die von Bertrand herrührt und in Folgendem besteht.

Man kann sich die Variation der U-Flächen als aus zwei Theilen bestehend denken, einen, der sich auf die nahezu zu sich parallele Verschiebung der Oberflächenelemente, und einem andern, der sich auf den Umfang der Oberflächen bezieht. Sey ε eine zu sich parallele Verschiebung eines Oberflächenelementes in der Richtung seiner Normale. Dieses ε ändert sich von einem Oberflächenelement zum andern. Es möge $\partial\omega$ das Oberflächenelement und (R, R') sein gröfster und kleinster Krümmungsradius heifsen; alsdann ist

$$\delta\partial\omega = -\varepsilon\partial\omega\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right].$$

Stelle nun OO' (Fig. 12 Taf. I) eine U-Fläche, welche nach ab verschoben wurde, und $Oa = \nu$ eine unendlich kleine Linie vor, welche, in der starren Wand liegend und senkrecht auf das Element des Umfanges der Schnittlinie P zwischen Wand und Flüssigkeit aufstehend, die Aenderung des Standes der Flüssigkeit an der Wand bestimmt. Heifse ferner der Randwinkel Oao in irgend einem Punkte der Schnittlinie ω, und ein Element der Schnittlinie ∂P. Alsdann ist der zweite Theil unserer Variation, der sich auf den Umfang der P-Linie bezieht:

$$\int \cos\omega . \nu . \partial P.$$

Bezeichnet man nun:
die den U, U', U'' zugehörigen ε mit ε, ε' ε''
» » » » gröſsten und kleinsten Krümmungsradien mit $[R, R_1]$, $[R', R'_1]$, $[R'', R''_1]$,
ferner die den von den U, U', U'' mit den Wänden gebildeten Schnittlinien zugehörigen:

ν mit ν, ν', ν'', ν'''
P » P, P', P'', P'''
ω » ω, ω', ω'', ω''';

so findet man ohne Mühe:

$$\delta U = -\int \varepsilon \partial U \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right] + \int \cos\omega . \nu \partial P$$

$$\delta U' = -\int \varepsilon' \partial U' \left[\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1}\right] + \int \cos\omega' . \nu' . \partial P'$$

$$\delta U'' = -\int \varepsilon'' \partial U'' \left[\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1}\right] + \int \cos\omega'' . \nu'' . \partial P'' +$$
$$+ \int \cos\omega''' . \nu''' . \partial P'''.$$

In diesen Gleichungen erstrecken sich die Integrationen in den negativen Ausdrücken über die entsprechenden U-Flächen, in den positiven über die Umfänge der entsprechenden Schnittlinien.

Auf eine ebenso leichte Art findet man:

$$\delta O = \int \nu . \partial P - \int \nu' . \partial P'$$

$$\delta O' = \int \nu' \partial P' + \int \nu'' \partial P''$$

$$\delta O'' = \int \nu''' . \partial P'''.$$

Die von der Schwere abhängigen Integrale in dem Ausdrucke für θ erleiden eine Veränderung in Folge der Variation der U-Flächen, und bezeichnen Z, Z', Z'' die verticalen Ordinaten von Punkten, die der Reihe nach in den U-, U'-, U''-Flächen liegen, so sind die Variationen der von der Schwere abhängigen Integrale:

$$g c \int Z . \varepsilon . \partial U + g (c' - c) \int Z' . \varepsilon' . \partial U' + g c' \int Z'' . \varepsilon'' . \partial U''.$$

Demnach ist:

$$O = \partial\theta = \int \varepsilon \partial U \left[-H\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right) + g c Z \right] +$$
$$+ \int \varepsilon' \partial U' \left[-H'\left(\frac{1}{R'}+\frac{1}{R'_1}\right) + g(c'-c) Z' \right] +$$
$$+ \int \varepsilon'' \partial U'' \left[-H''\left(\frac{1}{R''}+\frac{1}{R''_1}\right) + g c' Z'' \right] +$$
$$+ \int \nu . \partial P (F + H\cos\omega) + \int \nu' \partial P' [F' - F + H'\cos\omega'] +$$
$$+ \int \nu'' \partial P'' [F' + H''\cos\omega''] + \int \nu''' . \partial P''' [F'' + H''\cos\omega'''].$$

Werden hierzu folgende zwei Gleichungen

$$\int \varepsilon \partial U - \int \varepsilon' \partial U' = 0 \qquad \text{Factor } \lambda$$
$$\int \varepsilon' \partial U' + \int \varepsilon'' \partial U'' = 0 \qquad \text{» } \lambda'$$

mit den Constanten (λ, λ') multiplicirt, addirt, welche die Bedingung enthalten, dafs bei einer Variation die Massen der Flüssigkeiten, oder mit Vernachlässigung unmerklicher Gröfsen die Volumina V und V' constant bleiben, so kann man in dem neuen Ausdrucke für $\delta\theta$ alle ε und ν als willkürlich betrachten, und die Gleichung $\delta\theta = 0$ kann nur so erfüllt werden, dafs folgende Gleichungen bestehen:

$$-H\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right) + g c Z = \lambda \qquad F + H\cos\omega = 0$$
$$-H'\left(\frac{1}{R'}+\frac{1}{R'_1}\right) + g(c'-c) Z' = \lambda' - \lambda \qquad F' - F + H'\cos\omega' = 0$$
$$-H''\left(\frac{1}{R''}+\frac{1}{R''_1}\right) + g c' Z'' = \lambda' \qquad F' + H''\cos\omega'' = 0$$
$$F'' + H''\cos\omega'''. = 0$$

Wählt man die Lage der ($X\,V$) so, dafs sie in das obere Niveau der Flüssigkeit aufserhalb des Haarröhrchens fällt, so ist $\lambda' = 0$. Diefs sind die Gleichungen für die capillaren Oberflächen und für die beständigen Randwinkel, und sie stimmen der Form nach genau überein mit denen in der »*Nouvelle théorie etc.*«. Für den Fall einer einzigen Flüssigkeit im Haarröhrchen, deren Dichte c ist, wird die capillare Oberfläche, wenn ihre verticalen Ordinaten vom Niveau

der Flüssigkeit aufserhalb des Haarröhrchens an gezählt werden, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$H\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R_1}\right)+g\,c\,Z=0$$

und hier ist H folgender Ausdruck:

$$H=\pi\int_0^\delta \psi(n).\partial n\left[\int_0^\infty F\varepsilon.\partial\varepsilon\,(\psi(n+\varepsilon)-2c)+\right.$$
$$\left.+\int_0^n F(\varepsilon).\psi(n-\varepsilon).\partial\varepsilon\right]$$

welcher für den Fall einer constanten Dichte durch die ganze Masse der Flüssigkeit in folgenden übergeht:

$$H=-\pi c^2\int_0^\infty dn\int_n^\infty F\varepsilon.\partial\varepsilon.$$

Dawidow hat für die obere Gränze n im zweiten Integrale in dem Ausdrucke für H, die Gränze ∞ substituirt, so Glieder vernachlässigend, die sich auf die äufserste Schicht des Flüssigkeitshäutchens beziehen. Aber wenn diese Vernachlässigung auch unter der Hypothese einer raschen Dichtigkeitsabnahme gegen die freie Oberfläche zu erlaubt ist, so ist sie es nicht mehr unter der Annahme einer gleichmäfsigen Dichte der Flüssigkeit und Dawidow hat Unrecht, wenn er behauptet, dafs für den Fall einer gleichmäfsigen Dichte der Flüssigkeit durch ihre ganze Masse $H=0$ sey, und dafs es unter dieser Annahme alsdann keine Theorie der Capillarerscheinungen gebe.

In dieser kleinen Untersuchung soll gezeigt werden, auf welche kurze und elegante Weise, im Gegensatze zu den weitläufigen Rechnungen Poisson's, mittelst des Princips der virtuellen Bewegungen die Aufgabe über die Gröfse des Horizontaldrucks einer Flüssigkeit auf eine verticale Ebene gelöst wird.

Wir denken uns die zwischen den beiden unendlich langen, parallelen Ebenen über das äufsere Niveau der Flüssig-

keit im Behälter aufstehende Flüssigkeitssäule $ABCD$ (Fig. 13 Taf. I) sammt den beiden Ebenen CE und DF aus der Flüssigkeit herausgehoben und auf einen horizontalen Boden gestellt, so, dafs in der gegenseitigen Lage der Ebenen und im Stande der Flüssigkeit sich nichts ändert. Die Wände CE und DF seyen wieder vertical und CE absolut unbeweglich, DE aber könne in einer horizontalen zu den Ebenen senkrechten Richtung hin- und hergeschoben werden, die wir zugleich als die X-Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems annehmen. Die verticale OY bilde die Y-Axe.

Die Flüssigkeit übt nun einen Druck oder Zug auf die Ebene DF aus, welchem für die Einheit der Länge der unendlich langen Ebene DF durch eine Kraft P das Gleichgewicht gehalten wird. Eine zweite horizontale Ordinate, parallel mit der Länge der Ebenen, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden.

Bei einer Variation wird die Wand DF auf OX verschoben und die Flüssigkeit ändert ihren Stand. Wir nehmen nun an, bei einer Variation, die wir vornehmen, ändern sich nicht: $AC = k'$ und $BD = k$. Es sey $OC = X_1$, $OD = X_0$, und ω der Randwinkel zwischen der Flüssigkeit und der starren Wand DF. Die Coordinaten eines Punktes der capillaren Oberfläche seyen XY, und hierbei soll bemerkt werden, dafs X als Function von Y betrachtet und Y als vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter ausgezählt gedacht wird; für den Fall des Gleichgewichtes der Flüssigkeit und der Wand DF mufs:

$$\delta\theta = gc\,\delta\left[\int Y\partial V\right] + H\delta U + P.\delta X_0 = 0$$

und hier haben die Gröfsen: g, c, V, H, U dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Rechnung. Die Gleichung, welche die Bedingung enthält, dafs bei einer Variation die Flüssigkeitsmasse constant bleibe, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Constante, womit dieselbe multiplicirt zu $\delta\theta$ addirt werden sollte, in unserm Falle, da nämlich die Y gleichsam vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter gezählt erscheinen, gleich Null ist. Das nächste Geschäft

ist das der Bestimmung der Variationsausdrücke. Es ist nun:

$$\delta\left[\int Y\partial V\right]=\frac{k^2}{2}\delta X_0-\int_{X_1}^{X_0} Y.dY.\delta X$$

$$\delta U=\delta\left[\int_{X_1}^{X_0} V[dX^2+dY^2]\right]=\frac{dX.\delta X}{\sqrt{dX^2+dY^2}}\Bigg|_{X_1}^{X_0}-$$

$$-\int_{X_0}^{X_1} D_Y\left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2+dY^2}}\right].dY.\delta X$$

wobei zu bemerken ist, dafs

$$\frac{dX.\delta X}{\sqrt{dX^2+dY^2}}\Bigg|_{X_1}^{X_0}=\sin\omega.\delta X_0$$

ist. Demnach ist

$$\delta\theta=\left[P+\frac{gc}{2}k^2+H\sin\omega\right]\delta X_0-$$

$$-\int\left\{D_Y\left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2+dY^2}}\right].H+gcY\right\}.\delta X.dY=0$$

und $\delta\theta=0$ wird nur dann erfüllt, wenn folgende Gleichungen bestehen:

$$P+\frac{gc}{2}k^2+H\sin\omega=0$$

$$HD_Y\left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2+dY^2}}\right]+gcY=0.$$

Die zweite Gleichung von diesen ist die bekannte für die capillare Oberfläche. Die erste bestimmt die Wirkung der Flüssigkeit auf die Ebene DF. Die Gröfse $H\sin\omega$ ist die Correction, welche Poisson an dem von Laplace für P aufgestellten Ausdruck

$$P+\frac{gc}{2}k^2=0$$

angebracht hat.

IV. Ueber den Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten; von Paul du Bois-Reymond.

Mit dem Namen: Erscheinungen der Ausbreitung bezeichnet man bekanntlich eine ganze Klasse interessanter Bewegungserscheinungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, die man bis jetzt noch in keiner der bekannten physikalischen Theorien vollständig unterzubringen vermocht hat.

Die in Rede stehenden Erscheinungen, wie sie sich ohne experimentelle Zuthat dem Blicke darbieten, lassen sich beschreiben wie folgt. Ein Theil des freien Oberflächengebiets einer Flüssigkeit *A* sey bedeckt von einer dünnen Schicht einer anderen Flüssigkeit *B*. Diese andere Flüssigkeit kann eine von der ersten durchaus verschiedene seyn. Sie kann aber auch ein Gemenge eines anderen Stoffes mit der Flüssigkeit *A* seyn, wie sich diefs z. B. bildet, wenn Dämpfe von gewissen Flüssigkeiten auf die Oberfläche gewisser anderer Flüssigkeiten niedersinken. Sie kann endlich aus einer höher erwärmten Schicht der Flüssigkeit *A* bestehen. In allen diesen Fällen bemerkt man sehr häufig ziemlich lebhafte Bewegungen an der Oberfläche von *A* und in dessen Inneren, welche erkennen lassen, dafs die deckende Schicht aus irgend einem noch nicht bekannten Grunde das von ihr bedeckte Gebiet nach allen Richtungen hin zu erweitern strebt, und die bedeckte Flüssigkeit, wo sie damit in Berührung steht, centrifugal mit sich fortreifst. Der äufsere Eindruck ist also als ob in der bedeckenden Flüssigkeit eine abstofsende Kraft ihren Sitz hätte, die sie auseinandertreibt. Die Ansicht, dafs wirklich eine solche Kraft existirt, hat denn auch ihre Vertreter gehabt (Fusinieri, Franklin). Die gleichsam entgegengesetzte Ansicht, welche in dem Phänomen nur eine Aeufserung capillarer Anziehung oder etwas Verwandtes erblicken will, ist ebenfalls ausgesprochen, und kürzlich fast gleichzeitig von zwei Physikern, Hrn. van der

Mensbrugghe[1]) und Hrn. Lüdtge[2]), von Neuem auf den Schild erhoben worden.

Ich habe in einer im CIV. Bande dieser Annalen veröffentlichten Arbeit über den nämlichen Gegenstand mich nach mehrjährigen Forschungen schliefslich für eine zwischen jenen beiden extremen Ansichten die Mitte haltende Vorstellungsweise erklärt, nach welcher die Erscheinungen der Ausbreitung theils bloße Capillaritätsphänomene sind, theils aber wirklich Aeufserungen noch nicht bekannter Kräfte, die in hinreichend dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten ihren Sitz haben. Es sey mir vergönnt, hier die Ueberlegungen, die mich zu dieser Vorstellungsweise nöthigten, etwas eingehender darzulegen, als am angeführten Orte geschah, wo es mir hauptsächlich auf Mittheilung meiner experimentellen Ergebnisse und möglichst objective Darstellung der daraus entspringenden Consequenzen ankam.

Ich beginne mit der Angabe der Bedingungen für das Gleichgewicht eines Tropfens einer Flüssigkeit 1, der auf der Oberfläche einer Flüssigkeit 2 schwimmen soll. Man hat dabei drei Flächen zu unterscheiden: die freie Fläche der Flüssigkeit 2, die freie Fläche des schwimmenden Tropfens der Flüssigkeit 1, und die Fläche, welche die Flüssigkeit des Tropfens von der unteren Flüssigkeit trennt.

§. 1. Die Meridiancurve eines schwimmenden Tropfens kann im Gleichgewicht keinen Wendepunkt haben.

Zunächst können wir den Nachweis führen, dafs, den Tropfen als Rotationskörper gedacht, die Meridiancurve weder seiner freien noch seiner unteren Fläche einen Wendepunkt haben kann.

Wir legen durch die Flüssigkeit des Tropfens einen unendlich dünnen Kanal der zwei Punkte seiner freien Ober-

1) *Sur la tension superficielle des liquides etc. par G. van der Mensbrugghe. Bruxelles* 1869, *I. M. Hayez, Imprimeur de l'Académie Royale de Belgique.*

2) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander. Diese Annalen Bd. 137, S. 362.

fläche verbindet, den höchsten Punkt p_0 des Tropfens und einen Punkt p unmittelbar über dem Parallelkreis, in welchem die als vorhanden angenommenen Wendepunkte der Meridiancurven liegen.

Im Kanal wirken dann folgende Kräfte, deren Summe Null seyn mufs, und die wir gleich so verzeichnen, dafs wir sie unter Fortlassung von K mit dem Querschnitt des Kanals dividiren. 1) Das Gewicht $g\varrho_1 z$, wo ϱ_1 die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 und z die Höhendifferenz der Punkte p_0 und p; 2) der Druck $\frac{H}{R_0}$ (H ist die bekannte Laplace'sche Constante, welche die Anziehung bedeutet eines flüssigen Meniscus von der Krümmung 1 gegen einen senkrecht auf seinen dünnsten Theil und seine ebene Begränzung errichteten unendlich dünnen Cylinder, diese Anziehung dividirt durch den Querschnitt des Cylinders, R_0 ist der Krümmungshalbmesser des Tropfens im Punkte p_0); 3) $-\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_2}+\frac{1}{R_1}\right)$ wo R_1 und R_2 die Krümmungshalbmesser in p bedeuten, die positiv zu rechnen sind, wenn sie in die Flüssigkeit hineingerichtet sind, sonst negativ. Damit die Summe der aufgezählten Kräfte Null sey, mufs $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ mit z stets wachsen. Diefs ist aber unter der Voraussetzung eines Wendepunkts nicht der Fall. Es sey R_1 der Krümmungshalbmesser der Meridiancurve. Diese wird im Wendepunkt negativ, und über den Wendepunkt hinaus nimmt der negative Werth von $\frac{1}{R_1}$ jedenfalls zunächst zu. Ferner ist dann:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{x}\,\frac{\frac{dz}{dx}}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{1}{x}\sin(ds,\ x),$$

wo x die horizontale Entfernung von p_0 und p, und ds das bei p beginnende dem Rande des Tropfens zugekehrte Bogenelement der Meridiancurve. Von p an nimmt neben $\frac{1}{x}$ auch $\sin(ds,\ x)$ ab, mithin auch $\frac{1}{R_2}$. Ein Wendepunkt in

der Meridiancurve der freien Fläche des Tropfens kann also nicht bestehen, da die Gröfse $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ abnimmt, sobald man den Punkt p den Wendepunkt passiren läfst.

Für die untere Fläche des Tropfens ist der Beweis ganz ähnlich. Wir legen einen Kanal durch den Tropfen, der den untersten Punkt p'_0 desselben verbindet mit einem anderen Punkte p' seiner unteren Fläche. Diesen zweiten Punkt p' denken wir uns unmittelbar unter dem Parallelkreis gelegen, in dem die supponirten Wendepunkte liegen. Dann verbinden wir die Punkte p'_0 und p' noch durch einen Kanal, der durch die Flüssigkeit aufserhalb des Tropfens verläuft. In dem so entstandenen *geschlossenen* Kanal soll Gleichgewicht herrschen. Bei der Summation der Kräfte rechnen wir diejenigen positiv, die im Sinne $p'_0\, p'$ im Innern des Tropfens wirken, und führen noch folgende Bezeichnungen ein. Wir bezeichnen mit H_{11} die vorher mit H bezeichnete Constante der Flüssigkeit 1, mit ϱ_2, H_{22} Dichtigkeit und Constante der Flüssigkeit 2, mit H_{12} die Constante der Flüssigkeit 1 gegen 2 oder 2 gegen 1 (d. i. die Anziehung des mit 1 oder 2 gefüllten Meniscus gegen 2 oder 1) und setzen endlich:

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}.$$

Dann ist die Summe der im Kanal wirkenden Kräfte

$$(\varrho_2 - \varrho_1)\, z + \frac{B_{12}}{R'_0} - \frac{B_{12}}{2}\left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2}\right),$$

z die Höhendifferenz von p' und p'_0, R'_0 der Krümmungshalbmesser bei p'_0, R'_1, R'_2 die Krümmungshalbmesser bei p'. Weil der Tropfen schwimmen soll, mufs angenommen werden $\varrho_2 - \varrho_1 > 0$. Soll ferner der Tropfen in p'_0 convex gegen die Flüssigkeit 2 seyn, so mufs auch seyn

$$B_{12} > 0.$$

Hiernach ist der Nachweis der Unmöglichkeit eines Wendepunkts in der Meridiancurve der unteren Tropfenfläche genau derselbe wie oben, so dafs ich ihn nicht wiederhole.

Somit steht also fest, dafs alle Meridiancurven des schwimmenden Tropfens ohne Wendepunkt sind. Nehmen

wir dessen Mafse klein und gegeben an, so folgt, dafs der horizontale Durchmesser um so gröfser ist, je kleiner der Winkel unter dem die obere und die untere Tropfenfläche sich treffen. *Verschwindet dieser Winkel, so wird der Durchmesser des Tropfens unendlich grofs, der Tropfen breitet sich aus.* Es liefert uns also diese Ueberlegung die Bedingung, unter welcher Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen stattfindet: Der in Rede stehende Randwinkel mufs Null seyn. Die Theorie setzt uns aber ferner in Stand auch die Bedingung, unter welcher der Randwinkel verschwindet, genau zu formuliren, und da überhaupt vom Randwinkel die Gestalt des Tropfens wesentlich abhängt, so werde ich hier der Vollständigkeit wegen mittheilen, was aus der Theorie über ihn geschlossen werden kann.

§. 2. Der Neumann'sche Satz von den Randwinkeln dreier aneinderstofsenden Flüssigkeiten und Folgerungen daraus.

Ich werde zunächst der Symmetrie halber annehmen, wir hätten es mit drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 zu thun, deren Trennungsflächen in einer Curve aneinanderstofsen. Diese Trennungsflächen, die wir mit O_{12}, O_{13}, O_{23} bezeichnen, bilden drei Randwinkel ω_1, ω_2, ω_3, und zwar sey ω_1 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{13}, die die Flüssigkeit 1 einschliefsen, und ω_2 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{23}, die die Flüssigkeit 2 einschliefsen. Hierzu Fig. 14 Taf. I, die einen senkrecht auf ihre gemeinsame Durchschnittslinie durch die Flächen O_{12}, O_{13}, O_{23} geführten Querschnitt vorstellt. Den Zusammenhang der Winkel ω_1, ω_2, ω_3 mit den von den Flüssigkeiten ausgeübten capillaren Kräften lehrt ein schönes von Hrn. F. E. Neumann entdecktes Theorem [1]), welches also lautet:

1) Dieses Theorem, welches man wohl den dritten Hauptsatz der Theorie der Capillarität nennen kann, ist meines Wissens aufser in meiner Dissertation (*De aequilibrio fluidorum, Berlin* 1859) nicht veröffentlicht worden. Man erhält es am strengsten durch die Gaufs'sche Methode, und so ist es auch in meiner Dissertation abgeleitet, in welcher ich noch untersucht habe, welchen Einflufs die Variation der Dichtigkeit an der Oberfläche auf den Inhalt der Hauptsätze habe. Es

Im Gleichgewicht sind die Supplemente ω'_1, ω'_2, ω'_3 der Winkel ω_1, ω_2, ω_3 die Winkel eines Dreiecks, deren gegenüberliegende Seiten resp. gleich den Constanten B_{23}, B_{13}, B_{12} sind, welche Constanten vermöge der Beziehungen

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$$
$$B_{13} = H_{11} + H_{33} - 2H_{13}$$
$$B_{23} = H_{22} + H_{33} - 2H_{13}$$

als Combinationen Laplace'scher Meniscusanziehungen sich darstellen.

In dem uns beschäftigenden Falle ist eine der drei Flüssigkeiten Luft, und diefs sey die Flüssigkeit 3. Wegen ihrer geringen Dichtigkeit sind dann H_{33}, H_{13}, H_{23} zu vernachlässigen und es wird:

$$B_{13} = H_{11},\ B_{23} = H_{22}.$$

Wir wollen jetzt prüfen, welche verschiedenen Formen der schwimmende Tropfen unter den verschiedenen Annahmen über den relativen Werth der Constanten H_{11}, H_{22}, B_{12} annehmen kann. Fig. 15 Taf. I stellt zwei Dreiecke dar, wie sie zur Bestimmung der Winkel ω_1, ω_2, ω_3 dienen. Es ist stets vorausgesetzt, dafs 1 die Flüssigkeit des Tropfens sey, 2 die Flüssigkeit der Unterlage. Im ersten Dreieck ist $H_{22} > H_{11}$, im zweiten $H_{11} > H_{22}$ angenommen. Es erhellt, dafs, die Gröfsen H_{11} und H_{22} als gegeben vorausgesetzt, die Gröfse der Winkel ω_1, ω_2, ω_3 durch B_{12} bestimmt wird, und das Dreieck ist nur möglich, wenn

$$(H_{22} - H_{11})^2 \leqq B^2_{12} \leqq (H_{22} + H_{11})^2.$$

ergiebt sich, wenn man annimmt, die Dichtigkeit sey in allen Punkten, welche dieselbe normale Entfernung der Oberfläche haben, gleich, dafs die Form der Sätze dieselbe bleibt, nur der Werth der Constanten ist ein anderer. Man kann den Neumann'schen Satz ebenso wie die beiden andern auf die Young'sche Weise sehr einfach ableiten, wenn man die Fiction macht, dafs drei Kräfte in einer Ebene an einem Punkte ziehen. Im Gleichgewicht gilt dann zwischen ihren Intensitäten und Winkeln die Neumann'sche Beziehung. Diefs ist schon von andern bemerkt worden. Indessen ist gegen diese Ableitung das nämliche geltend zu machen, wie gegen die Young'sche Ableitung der beiden andern Hauptsätze, dafs nämlich die Constanten der Theorie keine präcise mechanisch-moleculartheoretische Bedeutung erhalten.

In den beiden Gränzfällen $B^2_{12}=(H_{22}-H_{11})^2$, $B_{12}=H_{22}+H_{11}$ reducirt sich das Dreieck auf eine Gerade.

Untersuchen wir die Constante $B_{12}=H_{11}+H_{22}-2H_{12}$ etwas näher. H_{12} wächst und nimmt ab mit der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeiten 1 und 2. Sind diese Flüssigkeiten identisch, so wird $H_{12}=H_{11}=H_{22}$ und $B_{12}=0$. Ist die gegenseitige Anziehung Null, wie wenn eine indifferente Schicht von der Dicke der Molekularwirkungssphäre die Flüssigkeiten 1 und 2 trennt, so wird $H_{12}=0$ und $B_{12}=H_{11}+H_{22}$. Wenn wir negative Werthe von B_{12}, die nicht wahrscheinlich sind, ausschliefsen, so ist der Werth dieser Constante also um so gröfser, je geringer die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeiten und kann wachsen von 0 bis $H_{11}+H_{22}$. Was die in B_{12} auftretenden Constanten H_{11} und H_{22} betrifft, so hat man aber nicht zu vergessen, dafs sie wahrscheinlich im Allgemeinen verschieden sind von den an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gültigen Constanten H_{11} und H_{22}, welche den beiden anderen Dreiecksseiten entsprechen. Daher ist eine genauere mathematische Untersuchung der Beziehung von H_{12} zu H_{11} und H_{22}, welche unter gewissen Voraussetzungen möglich ist, ohne physikalisches Interesse.

Wenn B_{12} von Null an wächst, so wird das Dreieck möglich bei $B^2_{12}=(H_{22}-H_{11})^2$ (die Constanten H_{11} und H_{22} auf die freie Oberfläche bezogen). Wie sich die Theorie zum Fall $0<B^2_{12}<(H_{22}-H_{11})^2$ verhält, werde ich weiter unten angeben. Zunächst verfolgen wir die verschiedenen Werthe der Winkel ω_1, ω_2, ω_3, während B^2_{12} von $(H_{22}-H_{11})^2$ bis $(H_{22}+H_{11})^2$ wächst. Sie sind zusammengestellt in nachstehender Tabelle.

I. $H_{22}>H_{11}$, $\omega_2>\omega_1$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12}=H_{22}-H_{11}$	0°	180°	180°	α
B_{12} von $H_{22}-H_{11}$ bis $H_{22}+H_{11}$	von 0° bis 180°	von 180° durch ein Min. bis 180°	von 180° bis 0°	β
$B_{12}=H_{22}+H_{11}$	180°	180°	0°	γ

II. $H_{11} > H_{22}$, $\omega_1 > \omega_2$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{11} - H_{22}$	180°	0°	180°	α'
B_{12} von $H_{11} - H_{22}$ bis $H_{11} + H_{22}$	von 180° durch ein Min. bis 180°	180°	von 180 bis 0°	β'
$B_{12} = H_{11} + H_{22}$	180°	180°	0°	γ'

Im Fall α findet also nach dem früheren Ausbreitung statt. Fall β enthält die Uebergänge der Linsengestalt zum Fall γ, wo ein überall abgerundeter Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche einer andern Flüssigkeit schwimmt. Fall α' ist gleichsam der Gegensatz zu α. Fall β' vermittelt den Uebergang von α' zu γ', welcher letztere Gränzfall mit γ identisch ist.

Jetzt können wir auch übersehen, wie sich die Theorie zum Fall $B^2_{12} < (B_{22} - B_{11})^2$ verhält. Nämlich in beiden Fällen α und α' wird eine der Flüssigkeiten eine dünne Lamelle, im ersten die Flüssigkeit 1 bei ihrer Ausbreitung, im zweiten die Flüssigkeit 2, indem sie sich über 1 legt. Die Voraussetzungen der Theorie treffen aber bei dünnen Lamellen, deren Begränzungsflächen unter verschwindendem Winkel aneinanderstoſsen, nicht mehr zu, da die Theorie von den Flüssigkeitsschichten verlangt, daſs ihre Dicke nirgends unter dem Durchmesser der Molecularwirkungssphäre sinke. Es ist jedoch nach dem Gesetze der Continuität wohl kein Zweifel, daſs wenn für $B^2_{12} = (H_{22} - H_{11})^2$ der Winkel ω_1 oder ω_2 Null wird, er es *a fortiori* für $B^2_{12} < (H - H_{11})^2$ werde.

In Fig. 16 Taf. I sind die verschiedenen Formen von schwimmenden Tropfen dargestellt, wie sie, den in der Tabelle aufgeführten Fällen entsprechend, in der Natur zur Erscheinung kommen oder doch kommen könnten. 1 ist die gewöhnliche Ausbreitung, 2 sieht man seltener, aber noch verhältniſsmäſsig häufig, z. B. bei flüssigen Fetten auf gestandenem Wasser. Selten ist 3, und 4 sowohl wie 4′ bemerkt man bisweilen als flüchtige Erscheinung beim Rudern, wenn Wasserkügelchen auf der Wasseroberfläche hinlaufen.

Fall 1', der eben so häufig als 1 seyn sollte, läfst sich schwerer beobachten, als Fall 1, am Besten, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten an der Oberfläche anderer unterstützt, weil bei Fall 1' die Tropfenflüssigkeit im Allgemeinen schwerer ist als die umgebende. Bemerkenswerth ist Fall 1' bei Wassertropfen in dünnen Alkoholschichten. Fall 2' sieht man bisweilen bei an der Oberfläche von wässerigem Alkohol schwimmenden gröfseren Oeltropfen, Fall 3' ist mir noch nicht vorgekommen und Fall 4' ist mit 4 identisch.

Diefs sind die allgemeinen Ergebnisse der Theorie hinsichtlich der Gestalt schwimmender Tropfen. Eine genauere mathematische Durchführung dieser Untersuchung dürfte auf die bedeutendsten Schwierigkeiten stofsen. Aber jedenfalls können wir sagen, unter welchen theoretischen Bedingungen man Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen beobachten wird. Es wird diefs stattfinden, wenn $H_{22} > H_{11}$, $B_{12} \leqq H_{22} - H_{11}$ ist. Aus den Constanten Fälle von Ausbreitung vorherzuschliefsen, wird nicht möglich seyn, bevor nicht B_{12} für eine gröfsere Anzahl von Flüssigkeitspaaren bestimmt ist. Inzwischen hat Hr. Lüdtge eine viel zahlreichere Folge von Flüssigkeiten, als bisher geschehen, angegeben, von denen jede auf der folgenden sich ausbreitet, und gemäfs der Theorie keine der folgenden auf der vorhergehenden. Ja er fügt hinzu, dafs eine jede sich auf jeder folgenden ausbreitet, wodurch eine schätzbare Reihe von Ungleichheiten für die Constante B_{12} gewonnen ist. [1])

1) So eben ist mir eine eben gedruckte Abhandlung des Hrn. Quincke »*Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten*« zugegangen, welche dem im Texte erwähnten und von allen Freunden der Capillaritätslehre schmerzlich empfundenen Mangel an Bestimmungen der Constante B_{12} in glänzender Weise abhilft. Hr. Quincke wendet seine werthvollen Constantenbestimmungen auch auf die Ausbreitung unter Benutzung des Neumann'schen Satzes an. Das von mir in dieser Mittheilung verfolgte Ziel wird indessen durch seine Ergebnisse und Betrachtungen nicht berührt.

§. 3. Ueber die Ausbreitung mit Dämpfen imprägnirter Flüssigkeitsoberflächen und die Spannungshypothese.

Soweit könnte man also, scheint es, mit der Uebereinstimmung von Theorie und Experiment vollkommen zufrieden seyn und hätte seinen Fleifs lediglich der mathematischen Ausführung der Theorie einerseits und der Bestimmung ihrer Constanten andererseits zu widmen.

Allein so einfach liegt die Sache nicht. Es giebt in diesem Gebiete noch andere Erscheinungen, die ihre Erklärung im Obigen durchaus nicht finden, und zwar zuerst die energischen Wirkungen der Ausbreitung, welche das Ausgiefsen von Dämpfen gewisser Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten hervorruft. Eine Aeufserung capillarer Druckkräfte kann diefs nicht seyn. Denn wenn auch an den Stellen, wo z. B. Olivenöl etwas Aetherdampf absorbirt hat, eine Niveauerhöhung unzweifelhaft stattfindet, so mufs diese doch so schwach seyn, die Krümmungshalbmesser der Flüssigkeitsoberfläche müssen so nahe unendlich seyn, dafs nicht daran zu denken ist, die rapiden Strömungen im Innern des Oels auf Wirkungen der Krümmung und Niveaudifferenzen zurückzuführen.

Hier stehen sich nun andere Erklärungsversuche gegenüber: Die Ansicht nämlich, nach welcher in äufserst dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten abstofsende Kräfte auftreten und eine andere Vorstellung, die zwar schon öfters geäufsert, aber besonders bestimmt ausgesprochen und durchgeführt worden ist durch Hrn. van der Mensbrugghe und Hrn. Lüdtge, nämlich die Vorstellung, nach welcher die Oberflächenspannung nicht eine blofse Fiction ist, sondern wirklich an der Oberfläche der Flüssigkeiten eine Membran existirt, die sich zusammenzuziehen strebt und zwar mit einer Intensität, welche von der Natur der Flüssigkeiten abhängt. Mit den Dämpfen hat man es dann sehr leicht. Man sagt: Da wo Aetherdämpfe auf die Oeloberfläche fallen, wird ihr Contractionsbestreben verringert, die übrige Oberfläche behält es unverändert, und zieht sich demnach zusammen, während die vom Aetherdampf getroffenen Stel-

len sich ausdehnen. Diese Vorstellungsweise wäre dann gleichsam eine Ergänzung der Theorie der Capillarität, deren Geschäft da beendigt ist, wo die Flüssigkeitsschichten äufserst dünn werden.

Ich mufs gestehen, dafs, trotz ihrer scheinbaren Durchsichtigkeit, diese Vorstellungsweise für mich etwas vages und unpräcises hat, denn wie dünn oder wie dick wir die Oberflächenschicht auch annehmen mögen, wir haben doch noch immer die darunter liegende Schicht der unteren Flüssigkeit zu berücksichtigen, wobei man besonders im Falle guter Mischbarkeit beider Flüssigkeiten, wenn man nicht unerwiesene Behauptungen zu Hülfe ziehen will, mit der Membran und der ganzen Spannungshypothese in einige Verlegenheit kommen dürfte. Auf alle Fälle ist diese Spannungshypothese weit davon entfernt auf mechanische Grundbegriffe zurückgeführt zu seyn.

In der Wahl der Versuche, die Hr. van der Mensbrugghe zur Stütze seiner Erklärungsweise heranzieht, scheint er mir zudem nicht immer glücklich. Z. B. kann ich seine Deutung des folgenden Versuches nicht für richtig halten. Wenn man über der Oberfläche von Alkohol aus der Spitze einer fein ausgezogenen Glasröhre ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff so austreten läfst, dafs es daran haften bleibt und dafs dessen Dämpfe auf die Alkoholoberfläche fallen, so sieht man auf dieser Oberfläche schwimmende leichte Körperchen aus einiger Entfernung herbeikommen und sich unter dem Tröpfchen sammeln. Hr. van der Mensbrugghe erklärt diese Erscheinung durch die gröfsere Spannung der mit Schwefelkohlenstoff vermengten Alkoholoberfläche, die sich daher unter dem Röhrchen contrahire, und er legt diesem Versuche eine entscheidende Wichtigkeit für seine Theorie bei (*l. c. pag.* 35), worin man ihm gewifs beipflichten könnte, wenn der Versuch keine bessere Deutung als die seinige zuliefse. Betrachtet man indessen während des Versuchs den Alkohol von der Seite genau, so sieht man unter dem Schwefelwasserstofftröpfchen sich Schlieren bilden, die ziemlich rasch in der Flüssigkeit fallen und offenbar ein

Gemisch von Alkohol und Schwefelwasserstoff sind. Es ist wohl kaum zweifelhaft, dafs der so unter dem Tröpfchen entstehende absteigende Flüssigkeitsstrom zum Ersatz der fortgeführten Flüssigkeit eine centripetale Flüssigkeitsströmung an der Alkoholoberfläche bedingt, welche dort schwimmende leichte Körperchen unter das Tröpfchen führt. Am schönsten beobachtet man die Schlieren, wenn man über einem Becherglase mit Alkohol aus einer Flasche mit Schwefelkohlenstoff Dämpfe ausgiefst. Die Schlieren stürzen dann in grofser Menge durch die Alkoholmasse und sammeln sich am Boden des Becherglases.

§. 4. Ueber die stationäre Ausbreitung.

Doch mag es auch gelingen, in dem der Theorie der Capillarität bis jetzt nicht zugänglichen Falle äufserst dünner Schichten die Lehre von der Oberflächenspannung in ein tadelfreies mechanisches Gewand zu kleiden, und mag dieser oder jener Versuch für eine solche Erklärungsweise der Ausbreitung zu sprechen scheinen: es giebt noch andere Erscheinungen, denen man auch mit der Oberflächenspannung nicht beikommt.

Ich meine die von Plateau und mir ziemlich gleichzeitig beschriebene *stationäre Ausbreitung des Alkohols auf dem Oel, bei welcher trotz der gleichförmigen centrifugalen Strömung des Alkohols das gesammte Oberflächengebiet eine feste Gestalt annimmt.* Denn es können die an der Oberfläche wirkenden Kräfte, wenn ihre Intensität nur von der Gestalt der Oberfläche abhängt, einen Antrieb zur Bewegung nicht mehr ausüben, sobald die Oberfläche eine feste Gestalt angenommen, nenne man diese Kräfte nun Laplace'schen Druck, Young'sche Spannung oder Gaufs'sches Oberflächenpotential. Wenn ein Luftstrom an einer Stelle in einen Gummiballon eintritt und ihm an einer andern Stelle ein Austritt gestattet ist, so wird er zuerst den Ballon aufblasen bis zu einer gewissen Spannung seiner Wandungen und wird von da ab, gleichförmig strömend, ein- und austreten, ohne dafs die Spannung des Ballons irgend eine

Wirkung auf seine Geschwindigkeit mehr ausübte, den man vielmehr durch einen eisernen sich ersetzt denken darf. Bei der stationären Ausbreitung verharren also die capillaren Triebfedern in unveränderlicher Spannung und sie sind es also nicht, die fortdauernd Oelmassen centrifugal forttreiben und die dadurch erzeugte Reibung überwinden.

Diese Betrachtung war es denn, die mich bewog, als ich mich vor mehreren Jahren zum zweiten Mal mit der Erscheinung der Ausbreitung beschäftigte, die *stationäre* Ausbreitung zum Gegenstand einer *messenden* Untersuchung zu machen. Es gelang mir wenigstens einiges Gesetzmäfsige in der Erscheinung zu enthüllen und so andern Forschern einen vielleicht willkommenen Ausgangspunkt zu bieten. Völlig definirt sind die jene Erscheinungen erzeugenden Kräfte durch meine Untersuchungen allerdings nicht und zwar besonders deshalb nicht, weil sich die Theorie der eigenthümlichen inneren Bewegung des Oels nicht bewältigen liefs. Es befindet sich nämlich unter dem Ausbreitungskreis des Alkohols ein vollständiger kreisförmiger Wirbelring, der an ruhiges Flüssigkeitsgebiet angränzt, eine Art der Bewegung, von der damals die Hydrodynamik noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, und für deren analytische Darstellung erst kürzlich durch Hrn. **Helmholtz** die Möglichkeit eröffnet worden ist [1]).

Wenn man sich übrigens darauf berufen hat, dafs ich damals auf vollständige Erklärung der Erscheinung verzichtet habe, und die Frage nach dem Grunde der Ausbreitung offen gelassen, so erlaube ich mir zu bemerken, dafs diefs in geringerem Grade der Fall ist, wie man anzunehmen scheint. Ich habe vielmehr, nachdem ich experimentell die Unmöglichkeit nachgewiesen, die Erscheinung durch das Gefälle des abfliefsenden Alkohols zu erklären [2]), zunächst zwei Möglichkeiten offen gelassen: Entweder irgend eine Anziehung des Oels zum Alkohol vorauszusetzen, oder eine abstofsende Kraft in der Ausbreitungsschicht des Alkohols.

1) Berliner Monatsberichte, April 1868, Siehe ferner **Kirchhoff**, **Borchard's** Journal Bd. 70.

2) Diese Annalen, Bd. CIV, S. 222.

Was den ersteren Gedanken betrifft, so hat er mir von vornherein mifsfallen. Einfach deshalb, weil ich mir gar keine Form einer solchen Anziehung vorstellen kann, vermöge deren man eine stationäre Ausbreitung herausrechnen könnte, ohne physikalisch äufserst unwahrscheinliche Annahmen zu machen. Es wäre im Gegentheil nicht schwer eine Anziehungsresultante herauszurechnen, die der factisch stattfindenden Bewegung entgegenwirkt, also die in das Oel dringende Alkoholschicht aus dem Oel herauszieht. Und dann nehmen mit der Temperatur die mechanischen Wirkungen deutlich an Intensität zu, während unter solchen Umständen Anziehungen schwächer zu werden pflegen, eine Schwierigkeit, die man wieder nur durch unnatürliche Hypothesen umgehen kann.

Ich habe mich schon früher dafür ausgesprochen, und bekenne mich von Neuem auf das Entschiedenste zu der Ueberzeugung, *dafs die Existenz einer in dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten auftretenden Repulsionskraft mit aller der Wahrscheinlichkeit dargethan ist, mit der man überhaupt physikalische Kräfte nachweisen kann*, dafs hiernach bei der nichtstationären Ausbreitung solcher Flüssigkeiten, deren Ausbreitung stationär gemacht werden kann, sobald die hinreichend dünne Schicht hergestellt ist, und bei der durch oberflächliche Aufnahme von Dämpfen erzeugten Ausbreitung die nämliche Repulsionskraft wirkt, und dafs man endlich der Annahme dieser Kraft nur bei den Flüssigkeiten überhoben ist, deren Ausbreitung nicht stationär gemacht werden kann.

Auf die stationäre Ausbreitung ist in den neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen.

Heidelberg, im November 1869.

V. *Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von W. von Bezold und E. Edlund über elektrische Erscheinungen; von R. Clausius.*

Im Junihefte 1869 dieser Annalen befindet sich ein interessanter Aufsatz von W. von Bezold »über das Verhalten der isolirenden Zwischenschicht eines Condensators«, welcher auf einen von mir über denselben Gegenstand veröffentlichten Artikel [1]) Bezug nimmt, und mir in einem Puncte Veranlassung zu einer kurzen Erwiederung giebt.

Der Verf. bespricht zwei aus seinen experimentellen Untersuchungen abgeleitete Ergebnisse, welche er schon in früheren Aufsätzen angeführt hatte, und deren eines er jetzt nach neueren Beobachtungen mit bestimmten Zahlen belegt, nämlich dafs bei Franklin'schen Tafeln von verschiedener Glasdicke die Abnahme der disponiblen Ladung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehe, und dafs eine dünne Zwischenschicht, welche zwischen Belegung und Glasplatte oder zwischen zwei gleichzeitig angewandten Glasplatten eingeschaltet wird, ebenfalls einen wesentlichen Einflufs auf jene Geschwindigkeit ausübe. Er meint, dafs diese Thatsachen mit einer von mir entwickelten Formel im Widerspruch stehen, und stellt am Schlusse seines Aufsatzes unter anderen folgenden Satz auf: »Aus den Formeln, in welche Clausius die Kohlrausch'sche Theorie der Rückstandsbildung gefafst hat, ergeben sich genau dieselben Widersprüche mit der Erfahrung, welche ich schon früher aus dieser Theorie auf andere Weise abgeleitet habe.«

Ich kann der in diesem Satze ausgedrückten Ansicht nicht beipflichten.

Zunächst mufs ich sagen, dafs in meiner Formel die Zeit, in welcher die Zustandsänderung der Franklin'schen Tafel stattfindet, gar nicht vorkommt, sondern nur der Endzustand,

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung, S. 135.

dem sie sich nähert, und dafs die Voraussetzung, von welcher von Bezold ausgeht, um nachzuweisen, dafs bei Platten von verschiedener Dicke die von mir angenommene Veränderung in gleichen Zeiten stattfinden müfste, in seinen eigenen Versuchen nicht erfüllt ist. Er sagt, wenn man eine Tafel von gegebener Dicke mit der Anfangsladung L_0 versehe, und einer zweiten Tafel von *n*facher Dicke eine *n*mal so grofse, also durch nL_0 ausgedrückte Ladung gebe, so sey die Kraft, welche im Innern des Glases wirke, überall gleich grofs, und somit müsse auch die innere Veränderung in gleichen Zeiten mit gleicher Stärke eintreten.

Hierbei ist schon ein kleines Versehen gemacht, welches ich aber nur beiläufig erwähne, indem es wahrscheinlich auf einem Schreibfehler beruht. Er hat nämlich auf der vorhergehenden Seite gesagt, dafs die mit dem Buchstaben L bezeichnete Ladung der Tafel die betreffende *Elektricitätsmenge* bedeuten solle. Wenn man aber eine *n*mal so dicke Tafel mit der *n*fachen Elektricitätsmenge ladet, so ist die Kraft, welche im Innern wirkt, nicht gleich, sondern *n*mal so grofs. In seinen früheren Aufsätzen hat von Bezold aber unter der mit L bezeichneten Ladung die Potentialniveaudifferenz der beiden Belegungen verstanden, welche durch das Sinuselektrometer gemessen wird, und wenn man diese Bedeutung auch hier beibehält, und voraussetzt, dafs die *n*mal so dicke Tafel bis zur *n*fachen Potentialniveaudifferenz geladen werde, so ist der Schlufs, dafs die Kraft im Innern gleich sey, allerdings richtig.

Vergleicht man nun aber mit dieser bei der theoretischen Betrachtung gemachten Voraussetzung die Umstände, unter welchen seine Versuche angestellt wurden, so stimmen diese damit nicht überein. In seinen Versuchen hat er nämlich die verschieden dicken Tafeln zu angenähert *gleichen* Potentialniveaudifferenzen geladen, und dann jedesmal die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet. In diesem Falle waren die von Anfang an wirkenden Kräfte nicht gleich, und die obige Schlufsweise kann also auf ihn nicht ohne Weiteres angewandt werden.

Der vorstehende Einwand, welcher sich nur auf die unvollständige Begründung eines angewandten Satzes bezieht, dessen Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit übrigens dahingestellt bleiben mag, ist nicht der Haupteinwand, welchen ich gegen die in von Bezold's Aufsatze enthaltene Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung zu erheben habe. Der Haupteinwand ist vielmehr auf einen anderen Punct gerichtet, zu dessen Auseinandersetzung ich jetzt übergehe.

Die in meinem Artikel angestellten Betrachtungen beziehen sich auf eine innere Veränderung des Glases, welche nach der Ladung der Franklin'schen Tafel oder Leydener Flasche vor sich geht, und nach der Entladung wieder zum gröfsten Theile rückgängig wird, und dadurch zur Entstehung einer neuen disponiblen Ladung, des sogenannten Rückstandes, Veranlassung giebt. Ich habe aber ausdrücklich gesagt, dafs aufserdem auch noch der Umstand stattfinden kann, dafs das Glas ein unvollkommener Isolator ist. In diesem Falle mufs eine, je nach der Leitungsfähigkeit des Glases mehr oder weniger schnelle Abnahme der disponiblen Ladung erfolgen, welche von derjenigen Wirkung, die ich betrachtet habe, unabhängig und daher in meiner Formel nicht mit einbegriffen ist. Ich habe gesagt, dafs man diese Wirkung, so wie überhaupt diejenigen Elektricitätsverluste, welche durch mangelhafte Isolation verursacht sind, besonders in Rechnung ziehen müsse. Da nun die Versuche, welche von Bezold angestellt hat, sich nicht auf das Auftreten des Rückstandes, sondern nur auf die Abnahme der disponiblen Ladung beziehen, so habe ich schon in jenem früheren Artikel Bedenken dagegen ausgesprochen, die aus diesen Versuchen erhaltenen Resultate mit Formeln zu vergleichen, die nur für die Rückstandbildung aufgestellt sind.

In seinem neuen Aufsatze spricht von Bezold wieder nur von solchen Versuchen, bei denen die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet wurde, und um die Anwendung, welche er von seinen Resultaten auf das Rückstandsphänomen macht, zu rechtfertigen, sagt er: »Die innigste Beziehung beider Phänomene (nämlich der Abnahme der

disponiblen Ladung und der Rückstandbildung) wurde schon von Kohlrausch vorausgesetzt und theilweise durch das Experiment bewiesen.«

In dieser Beziehung mufs ich aber sagen, dafs mir die Umstände, unter denen Kohlrausch und von Bezold gearbeitet haben, sehr verschieden zu seyn scheinen. Ich glaube nämlich, dafs entweder das Glas, mit welchem von Bezold seine Versuche angestellt hat, als Isolator sehr viel schlechter ist, als das von Kohlrausch angewandte, oder dafs bei seinen Versuchen anderweitige Ursachen zu beträchtlichen Elektricitätsverlusten stattgefunden haben. Kohlrausch hat drei Zahlenreihen mitgetheilt [1]), aus denen man die allmählige Abnahme der disponiblen Ladung bei den drei von ihm angewandten Apparaten (zwei Leydener Flaschen und einer Franklin'schen Tafel) ersehen kann. Daraus ergiebt sich, dafs bei diesen drei Apparaten, wenn man die ursprüngliche Ladung jedesmal durch die Zahl 100 darstellt, die disponible Ladung nach 10 Minuten noch resp. 63, 67 und 74 betrug. Bei der einen Flasche hat Kohlrausch die Beobachtung $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt, und nach dieser langen Zeit hatte die disponible Ladung noch den Werth 35. Aus den Zahlenreihen, welche von Bezold mittheilt [2]), ergiebt sich dagegen, wenn wir wieder die ursprüngliche Ladung jedesmal durch 100 darstellen, dafs die disponible Ladung bei den beiden ersten Franklin'schen Tafeln nach 10 Minuten nur noch 3 betrug, bei der dritten sogar schon in 7 Minuten zu 3 herabgesunken war, und bei der vierten in noch nicht voll $3\frac{1}{2}$ Minuten bis zum Werthe 5 abgenommen hatte.

Eine so schnelle Abnahme der disponiblen Ladung nöthigt zu dem Schlusse, dafs das Glas, welches von Bezold angewandt hat, ziemlich stark leitet, oder dafs aus anderen Ursachen die Isolation mangelhaft war. Hätte er den nach einer Entladung wieder auftretenden Rückstand untersucht, so würde er gefunden haben, dafs dieser nur einen sehr

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 59.
2) Diese Ann. Bd. 137, S. 228.

kleinen Theil der vorausgegangenen Abnahme der disponiblen Ladung gebildet hätte. Unter diesen Umständen kann man unmöglich die Abnahme der disponiblen Ladung in der Weise für den Rückstand substituiren, um zu verlangen, daſs eine Formel, die nur für diejenige Veränderung aufgestellt ist, welche zur Rückstandbildung Veranlassung giebt, und bei der die durch unvollkommene Isolation verursachten Verluste ausdrücklich ausgeschlossen sind, nun auch gerade das Gesetz, nach dem diese letzteren Verluste stattgefunden haben, richtig darstellen soll.

Auch bei den früher von ihm mit anderen Platten angestellten Versuchen, welche den Einfluſs dünner Schichten zeigten, die entweder zwischen Glas und Belegung oder zwischen zwei Glasplatten eingeschaltet wurden, findet man, wenn auch nicht so auffällige, so doch immerhin noch sehr schnelle Abnahmen der disponiblen Ladung, z. B. in dem ersten Versuche [1]), wo zwei Glasplatten als Isolator angewandt waren, in noch nicht voll 2 Minuten (102 Secunden) eine Abnahme von 100 zu 29. Man muſs also auch hier entweder beträchtliche Leitung des Glases, oder andere Ursachen zu Elektricitätsverlusten vermuthen.

Ich muſs demnach darauf beharren, daſs, da von Bezold nicht die Rückstandbildung, sondern nur die Abnahme der disponiblen Ladung untersucht hat, und da er ferner diese Abnahme so groſs gefunden hat, daſs der Rückstand nur einen kleinen Theil davon bilden konnte, seine Versuche nicht geeignet sind, über die Richtigkeit der auf die Rückstandbildung bezüglichen Theorien zu entscheiden.

Im Anschlusse an die vorstehende Besprechung möchte ich mir noch eine kurze Bemerkung über einen anderen Aufsatz erlauben.

Im siebenten letztjährigen Hefte dieser Annalen befindet sich ein Aufsatz von Edlund »über die Ursache der von Peltier entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungs-Phänomene«. Hierin wird von der von Peltier ent-

1) Diese Ann. Bd. 114, S. 434.

deckten Erscheinung gesprochen, dafs ein galvanischer Strom an der Löthstelle zwischen zwei Metallen, z. B. zwischen Wismuth und Antimon, je nach seiner Richtung entweder Erwärmung oder Abkühlung verursacht. Der Verf. sagt darüber [1]: »Es ist an und für sich sehr bemerkenswerth, dafs der galvanische Strom unter gewissen Verhältnissen eine Absorption der Wärme hervorbringen kann, da seine gewöhnliche Wirkung eine Production derselben ist. Ich habe deshalb geglaubt, dafs eine Angabe der Ursache dieses Verhältnisses von einigem Interesse seyn werde«. Aus dieser Stelle und aus der Art, wie im weiteren Verlaufe des Aufsatzes die Erscheinung mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie erklärt wird, könnte man vielleicht schliefsen, dafs diese Erscheinung bisher unerklärt gewesen und noch nicht vom Gesichtspuncte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachtet worden sey. Ich glaube daher, diesem Aufsatze gegenüber an meine i. J. 1853 erschienene Abhandlung »über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen« [2]) erinnern zu dürfen, worin ich den Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung an den Löthstellen zweier Metalle unter Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie betrachtet und erklärt habe. Ich habe darin unter Andern gesagt [3]), dafs man die Thermokette mit einer durch Wärme getriebenen Maschine, z. B. einer Dampfmaschine, vergleichen könne, wobei die erwärmte Löthstelle dem geheizten Theile, also dem Dampfkessel, und die kalte Löthstelle dem Condensator entspreche.

Bonn, October 1869.

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 477.

2) Diese Ann. Bd. 90, S. 513 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 175.

3) Diese Ann. Bd. 90, S. 529 und 533 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 189 und 192.

VI. *Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch.*

Hr. Magnus hat in seinem Bericht an die Berliner Academie im Juli 1869, welcher in diesen Annalen Bd. 138, S. 174 bis 176 abgedruckt ist, sich mit der Frage beschäftigt, »wie sich die Körper in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen verhalten, ob ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen.«

Derselbe erwähnt zur Litteratur nur einer Untersuchung der Herren de la Provostaye und Desains vom Jahre 1849, welche die Wärme einer Lampe, nachdem sie durch Glas oder Steinsalz gegangen oder prismatisch zerlegt war, von einigen Metallen reflectiren liefsen; übergeht aber, dafs die Beantwortung jener Frage den Inhalt einer von mir verfafsten Abhandlung ausmacht, welche Hr. Magnus selbst im Mai 1845 die Güte hatte, der Berliner Academie vorzutragen und welche aus den Monatsberichten in den 65sten Band dieser Annalen S. 581 bis 592 aufgenommen ist, so wie einer, auf eine gröfsere Anzahl von Wärmequellen und mehr als 70 reflectirende Körper sich beziehenden Arbeit, welche einen Theil einer 1846 erschienenen Dissertation: *de calore radiante disquisitiones p.* 54 bis 101 bildet, die ich als ein Zeichen meiner Hochachtung Hrn. Magnus gewidmet hatte, und welche in wörtlicher Uebersetzung, wenn zwar mit abgekürzter Litteratur, in diesen Annalen 1847, jener Theil im Bde. 71, S. 1 bis 68 sich findet. Die auf diese Untersuchungen folgenden Beobachtungsreihen, ebendaselbst 1857, Bd. 101, S. 177 bis 213 und 1860, Bd. 109, S. 595 bis 606 hatten die Absicht, die vorliegende Frage möglichst nach allen Seiten hin zu erschöpfen.

Ohne den besonderen Inhalt dieser mühevollen, Jahre in Anspruch nehmenden Arbeiten hier noch ein Mal durchsprechen zu wollen, in dem Vertrauen, dafs derselbe, wenn er es verdient, auch ohne mein Zuthun, weiteren Eingang in die Lehre von der strahlenden Wärme sich verschaffen wird, glaube ich mich darauf beschränken zu dürfen, anzugeben, wo in den bezeichneten und damit eng zusammen hängenden Abhandlungen diejenigen Ergebnisse sich finden, welche Hr. Magnus als die seiner jüngsten Beobachtungen in Anspruch nimmt. Kürze halber will ich auch nur auf das *in diesen Annalen* Enthaltene verweisen, und die Vorarbeiten Anderer aus der, bei jeder einzelnen meiner Abhandlungen nach bestem Wissen mitgetheilten Litteratur als bekannt voraussetzen.

Am Eingange seiner Veröffentlichung bezieht sich Hr. Magnus auf einen, der Academie am 7. Juni 1869 gelieferten Nachweis, dafs es *Körper* giebt, *die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen* und man darnach erst *jetzt* in dem Steinsalz eine derartige Substanz, in andern Körpern solche kennen gelernt habe, welche bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen aussenden.

Ganz abgesehen davon, dafs jener Nachweis, auf welchen Hr. Magnus sich beruft, ein mündlicher gewesen seyn mufs, indem der publicirte Bericht vom 7. Juni (diese Annalen Bd. 138, S. 333) nicht die geringste Andeutung eines solchen, sondern nur eine einfache Versicherung enthält, ist hierauf zu bemerken, dafs im 71sten Bande dieser Zeitschrift, S. 59 bis 61 nach genauer Mittheilung der betreffenden Versuche und Messungen ausdrücklich hervorgehoben ist, wie die von gewissen Körpern *unter 90° R. ausgesandte Wärme als einfach* erscheine, weil sie, dem feinsten Prüfungsmittel gegenüber (Durchstrahlung durch diathermane Platten), sich stets als eine und dieselbe darstelle, sie möge direct von dem mäfsig erwärmten Körper kommen oder von den ungleichartigsten Körpern zurückgeworfen [1]) oder durch die verschiedensten diathermanen Substanzen hin-

1) Diese Annal. Bd. 65, S. 585, 586; Bd. 71, S. 33 bis 37, 59 bis 63.

durchgegangen [1]) seyn, während Strahlen einer mannigfaltigen Wärmequelle unter diesen Umständen die allergröfsten Verschiedenheiten darbieten [2]). Eben dieses Mittel hatte auch erkennen lassen, dafs *die Erwärmung über 90° R., also über eine Temperatur, welche noch sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, ausreiche, um schon bei einem und demselben Körper*, z. B. einem erhitzten Metallcylinder, *bereits eine Mannigfaltigkeit von Strahlen hervortreten zu lassen*, wie dies Bd. 70, S. 222, 223; Bd. 71, S. 35, 36, 60 näher belegt ist. Eine besondere Ermittelung hat sich auch gerade damit beschäftigt, wie weit diese *Mannigfaltigkeit bei jenen niederen Temperaturen eine sehr geringe* sey und wie sie mit der Steigerung derselben zunähme (Bd. 71, S. 60 bis 67).

Die Beantwortung der Hauptfrage nach dem Verhalten der reflectirenden Körper bezieht Hr. Magnus nur auf die zurückgeworfenen *Wärme-Mengen.* Vier Körper: Silber und drei diathermane Substanzen: Glas, Steinsalz und Flufsspath werden erwähnt und unter ihnen zeigt *nur der Flufsspath*, den vom Steinsalz oder Sylvin ausgesandten Wärmestrahlen gegenüber, ein ungleiches Reflexionsvermögen.

Die in derselben Rücksicht von mir angestellten Versuche haben *das Reflexionsvermögen jener grofsen Zahl verschiedener reflectirender Flächen*, gegenüber den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe, rothglühenden Platins, einer Alkoholflamme und eines dunkelheifsen Metallcylinders, ermittelt und *an den meisten ergeben, dafs sie die verschiedenen Strahlen in ungleicher Menge zurückwerfen.* Bei einigen unter ihnen, z. B. beim Carmin und schwarzen Papier, trat diefs so eigenthümlich hervor, dafs eine förmliche Umkehr in dem Sinne erfolgte, dafs Carmin die Strahlen der Argand'schen Lampe besser als schwarzes Papier, diefs dagegen die Wärme des heifsen Cylinders besser als Carmin reflectirte. Während die ausführliche Mittheilung aller Einzelheiten im Bde. 71, S. 48 bis 53 sich findet, hebt auch der im Jahre 1845 an die Academie erstattete Bericht unter

1) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 60.

2) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 12 bis 21, 24 bis 38, 58 bis 67.

Anderem dieses Verhalten ausdrücklich hervor (Bd. 65, S. 587, 588). Das gesammte Ergebnifs schien sich nicht bezeichnender darstellen zu lassen, als: *es könne, mit Ausnahme von Kohle und Metall, von keinem Körper gesagt werden, dafs er die Wärme überhaupt besser oder schlechter als ein anderer reflectire, weil sich diefs Verhältnifs mit jeder Bestrahlung ändert* (Bd. 71, S. 56).

Charakteristischer aber als bei der Ermittelung der zurückgeworfenen Quantitäten tritt das Verhalten der reflectirenden Körper bei der Untersuchung der *Eigenschaften* hervor, *welche die Wärmestrahlen vor und nach ihrer Zurückwerfung* (z. B. in ihrer Fähigkeit, diathermane Substanzen zu durchdringen) *zu erkennen geben.* Die betreffenden Resultate finden sich: Bd. 65, S. 581 bis 586; Bd. 71, S. 4, 5, 10 bis 45, 58 bis 67; Bd. 101, S. 177 bis 188, 191 bis 195; Bd. 109, S. 595 bis 601.

Erst der *Zusammenhang* beider Erscheinungen: *der Mengen und der Eigenschaften der* bei ungleichen Wärmequellen von verschiedenartigen Körpern *reflectirten Strahlen* läfst deren Einwirkung auf die strahlende Wärme ganz überblicken und giebt in Verbindung mit der Erwärmung der Körper durch die nicht zurückgeworfenen Strahlen (Bd. 70, S. 231, 232) über den gesammten dabei stattfindenden Vorgang vollen Aufschlufs. Er weist direct eine *auswählende Absorption* als eine Thatsache nach, welche beim Licht nur als eine für die Erklärung angenommene Hypothese erscheint (Bd. 65, S. 586 bis 589; Bd. 71, S. 45 bis 54).

Stellte sich in diesen Resultaten bei der *Reflexion* eine neue Uebereinstimmung zwischen den *Wärme- und Lichterscheinungen* dar, wie sie zuerst bei dem directen Vergleich der von verschiedenen Wärme- und Lichtquellen ausgehenden Strahlen, dann bei dem *Durchgange* durch verschiedene diathermane Körper sich ergeben hatte, so lag es auch hier nahe, optisch gleichartige Flächen in ihrem thermischen Verhalten zu untersuchen, und die verschiedenartigsten Gruppirungen der reflectirenden Körper aus diesem Gesichtspuncte in dem Bericht vom Jahre 1845 (Bd. 65, S. 589 bis 592) und in der ausführlicheren Arbeit (Bd. 71, S. 11 bis

68, 70) haben, wie ich meine, diese Frage nach allen Beziehungen betrachtet. Sie haben in Uebereinstimmung mit den darauf folgenden Vergleichen, unter Anderem gezeigt, dafs *die meisten gleichfarbigen Körper sich thermisch ungleich verhalten*, dafs *gegenwärtig z. B. kein einziger weifser Körper bekannt ist, welcher auch alle Wärmestrahlen in gleichem Verhältnifs zurückwürfe* (Bd. 101, S. 200, 201). — Auch diese von Hrn. Magnus berührte und durch den Schlufs seiner Mittheilung dahin beantwortete Frage, dafs »ein Auge, welches die verschiedene Wellenlänge der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne dafs sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken würde«, ist somit als eine damals erledigte zu betrachten.

Aufser der *verschiedenen Natur der reflectirenden Körper und der* auf sie einfallenden *Wärmestrahlen* war auch die *Beschaffenheit der Oberfläche* (ungleicher Grad der Rauhheit: Bd. 71, S. 24 bis 26; Bd. 101, S. 195 bis 199; bei Metallen auch ein verschiedenartiges Ritzen, parallel, senkrecht zur Reflexionsebene usw.: Bd. 71, S. 25 bis 27; Bd. 101, S. 203 bis 207), so wie der *Neigungswinkel* zwischen Fläche und Wärmestrahlen (Bd. 101, S. 201 bis 212; Bd. 109, S. 601 bis 606) in Betracht gezogen und deren Einflufs auf die Menge wie auf die Eigenschaften der zurückgeworfenen Wärme ermittelt worden.

Diefs ist demnach seit geraumer Zeit der Stand der Sache bis zu dem Augenblicke gewesen, da Hr. Magnus diese, möglichst nach allen Seiten hin gerichteten Untersuchungen als nicht geschehen behandelt und die ihnen zu Grunde liegende Frage wie eine neue aufwirft. Fern liegt der Gedanke, ihm das Verdienst schmälern zu wollen, die vom Steinsalz, Sylvin und andern bisher nicht genannten Körpern ausgehende Wärme in ihrer Reflexion von Silber, Glas, Steinsalz und Flufsspath untersucht zu haben, oder seine Resultate am Flufsspath zu bestreiten, wenn zwar aus den unbeschriebenen[1]) Versuchen nicht zu ersehen, auf welche Weise

1) Während der Correctur wird mir bekannt, dafs Hr. Magnus nachträglich ausführlicher über seine Versuche in den Abhandlungen der

die reflectirte Wärme von der eigen ausgestrahlten der zurückwerfenden Körper getrennt und der Einfluſs der Durchstrahlung bei den diathermanen Reflectoren eliminirt worden ist; aber es widerspricht den Grundsätzen wissenschaftlicher Gerechtigkeit, ältere Untersuchungen zu ignoriren und allgemeine Ergebnisse als neu hinzustellen, welche seit 24 Jahren (ganz abgesehen von den überdieſs hier obwaltenden besonderen Verhältnissen) in der angesehensten Zeitschrift für Physik bekannt gemacht sind.

VII. *Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandtschaft der Bestandtheile; von W. Müller in Perleberg.*

Zwei Kräfte sind es, die nach unserer Kenntniſs bei der chemischen Verbindung zweier Stoffe in Wirksamkeit treten, die anziehende der Massentheilchen, wenn man die chemische Verwandtschaft als eine solche Kraft ansieht, und die abstoſsende der den Körpern eigenthümlichen Wärme. Nimmt man nun an, wie es das von Kopp verallgemeinerte Neumann'sche Gesetz verlangt, daſs in allen starren Verbindungen jedes Element mit der ihm auch vorher im freien Zustande eigenthümlichen Atomwärme constant vorhanden ist, so muſs die Raumveränderung bei der Vereinigung mit der Verwandtschaft der Elemente zu- und abnehmen. Nach der Verschiedenheit der Moleküle bei den einzelnen Bestandtheilen erscheint es zwar nicht unwahrscheinlich, daſs in verschiedenen Fällen eine verschiedenartige Lagerung erfolgt, auf der anderen Seite liegt es aber auch nahe anzu-

Berliner Academie vom Jahre 1869 berichtet. Die meiner Erwiderung zu Grunde liegende Frage wird jedoch von dieser Mittheilung nicht berührt.

nehmen, dafs bei Körpern, die in chemischer und physikalischer Hinsicht einander nahe stehen, die Gruppirung der Moleküle eine ähnliche ist. Bei verschiedenartiger Gruppirung könnte das Resultat der molekularen Anziehung, nach der obigen Ausführung die verhältnifsmäfsige Raumveränderung bei der Verbindung, verschieden ausfallen, bei ähnlicher Gruppirung wird es der Anziehungskraft entsprechen.

Setzt man also z. B. bei denjenigen starren Chlorverbindungen, denen man eine gleiche rationale Zusammensetzungsformel gegeben hat, die ähnliche Lagerung der Moleküle voraus, so müfste die stärkste Contraction da stattfinden, wo die gröfste chemische Anziehungskraft beobachtet wird.

In welchem Maafse die Annahme zutrifft, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle. Dieselbe enthält eine Zusammenstellung derjenigen starren Chlorverbindungen, bei denen das specifische Gewicht der Verbindung wie der Bestandtheile bekannt ist [1]). Die Condensation wurde gefunden durch Vergleichung des aus dem specifischen Gewicht der Verbindung gefundenen Aequivalentvolumens mit dem durch Addition der Aequivalentvolumina der Bestandtheile berechneten. Das specifische Gewicht des Chlors ist nur für den flüssigen Zustand bekannt, und es geht also der durch die unbekannte Volumenänderung beim Eintreten in den starren Zustand entstehende Fehler durch die Rechnung, indessen wird das Resultat derselben nicht wesentlich verschieden, wenn man selbst eine im Verhältnifs zu der an anderen Körpern beobachteten bedeutende Aenderung annimmt, da der Fehler jede einzelne Rechnung nach derselben Richtung hin ändert. Uebrigens wird dieser Punkt später weiter besprochen werden.

1) Einzelne Zahlen sind aus der Sammlung aller wichtigen Tabellen für Chemiker von R. Hoffmann entnommen; in derselben sind die Beobachter nicht angegeben, und daher sind diejenigen Zahlen, für welche dieselben nicht ermittelt werden konnten, mit einem Fragezeichen versehen.

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K Cl	K = 0,865 Cl = 1,33 1,945	Gay-Lussac u. Thénard H. Lavy Kopp	39,12 = K 35,46 = Cl 74,58	45,23 = K 26,67 = Cl 38,34	71,90	1 : 1,88
Na Cl	Na = 0,972 2,15	Gay-Lussac u. Thénard Kopp	23 = Na 58,46	23,66 = Na 27,19	50,33	1 : 1,85
Ba Cl	Ba = 4,0 3,86	Clarke Boullay	68,5 = Ba 103,96	17,12 = Ba 26,93	43,79	1 : 1,63
Sr Cl	Sr = 2,54 2,803	? Karsten	43,84 = Sr 79,3	17,26 = Sr 28,29	43,93	1 : 1,55?
Ca Cl	Ca = 1,578 2,214	? Boullay	20 = Ca 55,46	12,67 = Ca 25,05	39,34	1 : 1,57?
Pb Cl	Pb = 11,445 5,68	Berzelius Karsten	103,56 = Pb 139,02	9,05 = Pb 24,48	35,72	1 : 1,46
Ag Cl	Ag = 10,48 5,46	Fahrenheit Karsten	108 = Ag 143,46	10,31 Ag 26,28	36,98	1 : 1,41
Hg Cl	Hg = 13,56 5,42	Karsten Boullay	100 = Hg 135,46	7,37 = Hg 24,99	34,04	1 : 1,36
Fe Cl	Fe = 6,03 2,528	Stahlschmidt Filhol	28 = Fe 63,46	4,81 = Fe 25,10	31,48	1 : 1,26

Kalium und Natrium zeigen bei ihrer Vereinigung mit Chlor also die stärkste Verdichtung, das Volumen des Kaliums allein ist sogar gröfser als das des Chlorkaliums, und diese beiden Metalle werden ja allgemein als die mit der gröfsten Anziehungskraft zu Chlor begabten Elemente angesehen, sie entziehen den meisten derselben das Chlor ohne es selbst an andere abzugeben. Vergleicht man überhaupt die vorstehende Tabelle mit den in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl., Bd. 1, S. 135) zusammengestellten Affinitäts-Columnen, so findet man, dafs von den 36 hier vorliegenden Fällen 32 mit jenen Columnen übereinstimmen. In vier Fällen: Chloreisen und Chlorblei, Chloreisen und Chlorsilber, Chloreisen und Chlorsilber, Chlorquecksilber und Chlorsilber finden Abweichungen statt. Doch bezeichnet Gmelin selbst die genannten Columnen bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nur als sehr ungefähre.

Da die für das sepecifische Gewicht angeführten Zahlen durch Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen sind, so kann sich die aus der Verdichtung sich ergebende Anziehungskraft zunächst nur auf gewöhnliche Temperatur beziehen. Bei der Vergleichnng der obigen mit anderen Tabellen ist dieser Umstand ebenso zu beachten als der, dafs häufig Beobachtungen zu Grunde gelegt sind, die auf nassem Wege angestellt wurden, und bei denen die Anziehung der verschiedenen Körper zum Wasser mit in Betracht kommt.

In den von Gmelin angeführten Columnen stehen Quecksilber und Silber nahe zusammen, das Quecksilber vor dem Silber, nach der oben aufgestellten Tabelle folgt das Quecksilber auf das Silber und die bestimmenden Zahlen 1,40 und 1,36 weichen nur wenig von einander ab, so dafs diese Resultate gar nicht so sehr verschieden sind.

Auf den Unterschied in den Zahlen für Chlorcalcium und Chlorstrontium 1,55 und 1,57 darf bei der Schwierigkeit der Reindarstellung von Strontium und Calcium und in Folge davon der Bestimmung des specifischen Gewichts derselben wohl gar kein Gewicht gelegt werden.

Vergleichungen des berechneten Volumens mit dem gefundenen für zusammengesetzte Körper sind mehrfach ausgeführt worden; aber in keiner dieser Arbeiten habe ich den Gedanken ausgesprochen gefunden, dafs die Contraction mit der chemischen Verwandtschaft ab- und zunehme. Filhol (*Ann. d. chim. et phys., t.* III, *p.* 21 (1847)) giebt an, dafs bei chemisch ähnlichen Körpern die Verdichtung gleich stark ist und sieht darin ein Mittel das specifische Gewicht des einen zu berechnen, wenn das des anderen bekannt ist, jene Relation zwischen Verdichtung und chemischer Anziehungskraft erwähnt er nicht.

Berechnet man für die Bromverbindungen ganz in derselben Weise die Verdichtungen, indem man das specifische Gewicht des flüssigen Broms zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Resultate:

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K Br	Br = 2,98 2,415	Löwig Karsten	Br = 80 119,12	Br = 26,88 49,33	72,11	1 : 1,46
Na Br	3,079	?	103	33,45	50,54	1,51 ?
Ba Br	4,23	?	148,5	32,74	44,00	1,34 ?
Pb Br	6,63	Karsten	183,56	27,69	35,93	1,29
Ag Br	6,35	Karsten	188	29,61	37,11	1,25
Hg Br	5,92	Karsten	180	30,41	34,25	1,13

Die stärkste Contraction zeigt sich wiederum bei den Alkalimetallen, denen allgemein die gröfste Anziehungskraft dem Brom gegenüber zugeschrieben wird. Für Quecksilber und Silber ergiebt sich dieselbe Reihenfolge wie oben bei den Chlorverbindungen.

Stellt man die Jodverbindungen zusammen und vergleicht die Verdichtungen, so findet man abermals eine Bestätigung des ausgesprochenen Gesetzes, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K J	J = 4,948 3,091	Gay-Lussac Boullay	J = 126,88 166,00	J = 25,64 53,70	70,87	1 : 1,32
Na J	3,45	Filhol	149,88	43,45	49,30	1,11
Bà J	4,917	Filhol	195,88	39,74	42,76	1,08
Pb J	6,11	Boullay	230,44	37,71	34,69	0,92
Hg J	6,32	Boullay	226,88	35,89	33,01	0,92
Ag J	5,61	Boullay	234,88	41,87	35,95	0,86

Man findet hier bei einigen Verbindungen statt einer Verdichtung eine Ausdehnung, die Ausdehnung ist verschieden, für Blei geringer als für Silber entsprechend der gröfseren Verdichtung der Chlor- und Bromverbindung des Bleis. Für Quecksilber und Silber ergiebt sich ein anderes Resultat.

Obgleich bei vielen Jodverbindungen die gefundene specifische Wärme gröfser ist als die berechnete, so hat man diese Abweichungen doch nicht zur Ausschliefsung der genannten Verbindungen von dem allgemeinen Gesetze für ausreichend erachtet. Hält man das fest, so ist die angeführte Ausdehnung bei der Bildung der Jodverbindungen wohl schwer zu erklären, man sieht nicht ein, wodurch eine neue Lagerung der Moleküle entsteht, bei der das Resultat der Anziehung ein geringeres ist.

Nimmt man bei den verschiedenen Verbindungen des Jods eine ähnlich für die Ausdehnung einwirkende Ursache an, so mufs der Grad der Ausdehnung ein Maafs für die chemische Anziehungskraft seyn, wie es die obige Zusammenstellung angiebt.

Bei der grofsen Aehnlichkeit der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods ist eine ähnliche Lagerung der Moleküle bei denselben von vorn herein wahrscheinlich, und so liegt es nahe eine Vergleichung über die Verdichtung der sich entsprechenden Verbindungen anzustellen. Ein Hindernifs stellt sich der Vergleichung entgegen in der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, bei welchem das specifische Gewicht und dadurch das Aequivalentvolumen der drei Elemente bestimmt wurde. Nach den Bestimmungen von Pierre und Regnault erleidet indessen das Brom beim Erstarren eine solche Contraction, dafs sein Aequivalentvolumen dem des Jods fast genau gleich kommt. In der folgenden Zusammenstellung ist nun für Chlor eine ähnliche Contraction beim Erstarren angenommen, so dafs dem Chlor, Brom und Jod im starren Zustande dasselbe Aequivalentvolumen, das des Jods = 25,54, zugeschrieben ist, eine Annahme, die nicht nur durch das chemische Verhalten, sondern auch durch die Isomorphie der entsprechenden Ver-

bindungen gestützt wird. Das Aequivalentvolumen erleidet übrigens gegen das oben zu Grunde gelegte keine grofse Veränderung, und es ergiebt sich aufserdem, dafs diese Aenderung auf die vorliegenden Betrachtungen zunächst keinen wesentlichen Einflufs übt, indem die durch die Contraction bestimmte Reihenfolge nicht geändert wird.

Bei den Zahlen für die Verdichtung der Chlor- und Bromverbindungen sind die auf den flüssigen Zustand dieser Elemente sich beziehenden Zahlen in Klammern beigefügt.

Verbindung	Verdichtung
K Cl	1 : 1,85 (1,88)
K Br	1,44 (1,46)
K J	1,32
Na Cl	1,81 (1,85)
Na Br	1,47 (1,51)? [1])
Na J	1,11
Ba Cl	1,59 (1,63)
Ba Br	1,31 (1,34)?
Ba J	1,08
Sr Cl	1,52 (155)?
Ca Cl	1,53 (1,57)?
Pb Cl	1,42 (1,46)
Pb Br	1,25 (1,29)
Pb J	0,92
Ag Cl	1,37 (1,41)
Ag Br	1,21 (1,25)
Ag J	0,86
Hg Cl	1,32 (1,36)
Hg Br	1,09 (1,13)
Hg J	0,92
Hg_2 Cl	1,23 (1,26)
Hg_2 Br	1,05 (1,09)
Hg_2 J	0,96
Fe Cl	1,21 (1,26)
Cu_2 Cl	1,22 (1,25)
Cu_2 J	0,76?

1) Die Fragezeichen sind aus demselben Grunde gesetzt wie oben.

Man kennt nun die Affinitätsverhältnisse von Chlor, Brom und Jod so genau wie von igend anderen Elementen, man weifs, dafs durch Chlor das Brom und Jod und durch Brom das Jod aus allen Verbindungen und oft bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden, ohne dafs eine für den Procefs möglicher Weise wesentliche Verbindung zwischen zwei der Elemente Chlor, Brom und Jod eintritt. Man hat also nach der Affinität die Reihenfolge Chlor, Brom und Jod so bestimmt gefunden als es überhaupt bisher möglich gewesen ist. In allen vorstehend angeführten Fällen, ohne auch eine Ausnahme, ergiebt sich aber dieselbe Reihenfolge aus dem Grade der Condensation. Diese Uebereinstimmung ist eine neue und die wesentlichste Stütze für die ausgesprochene Hypothese.

Man könnte vermuthen, dafs für verschiedene Elemente das Verhältnifs der Anziehungskraft und so auch der Zahlen für die Condensation der Verbindungen von Chlor, Brom und Jod dasselbe wäre; aber bei den angegebenen Zahlen ist eine solche Proportionalität nicht vorhanden.

Die Zahl der starren Verbindungen, für welche die zur Berechnung der Verdichtung nöthigen Data vorhanden sind, ist nicht grofs. Aufser den angeführten lassen sich noch die Schwefelverbindungen in Betracht ziehen. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K S	2,07 = S 2,130	Marchand und Scheerer Filhol	16 = S 55,12	7,73 = S 25,88	52,96	1 : 2,05
Na S	2,471	Filhol	39	15,78	31,39	1,99
Ni S	8,975 = Ni 5,65	Rammelsberg Rammelsberg	29 = Ni 45	3,23 = Ni 7,95	10,96	1,38
Fe S Fe S_2	4,4 5,0 Schwefelkies	?	44 60	10 12	12,54 20,27	1,25? 1,69
Mn S	6,85 = Mn 4,025 Manganblende	Bergmann	27,6 = Mn 43,6	4,03 = Mn 10,3	11,76	1,14
Cu_2 S Cu S	5,977 4,16	Karsten Karsten	79,44 47,72	13,12 11,47	14,83 11,28	1,13 0,98
Sb S_3	6,715 = Sb 4,626	Marchand und Scheerer Breithaupt	120,3 168,3	17,92 = Sb 36,38	41,11	1,13

Verbindung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
Pb S	7,505	Karsten	119,56	15,93	16,78	1 : 1,06
Zn S	6,915 = Zn	Karsten	32,5 = Zn	4,7 = Zn		
	4,07 (3,924) Blende		48,5	11,92	12,43	1.05
Hg S	8,06	Karsten	116	14,39	15,01	1,05
Sn S	7,29 = Sn	Karsten	58 = Sn	7,96 = Sn		
	5,267	Boullay	74	15,27	15,69	1,03
$Sn S_2$	4,6	Karsten	90	19,57	23,42	1,19
Ag S	6,85	Karsten	124	17,71	18,04	1,02
$As S_3$	5,76 = As	Lavoisier	75 = As	12,59 = As		
	3,48	Mohs	123	35,35	35,78	1,01
$As S_2$	3,544	Karsten	107	30,19	28,05	0,93
Cd S	8,60 = Cd	Stromeyer	56 = Cd	6,51 = Cd		
	4,9	Breithaupt	72	14,70	14,24	0,97
Pt S	21,16 = Pt	Wollaston	98,5 = Pt	4,65 = Pt		
	8,847	Böttger	114,5	12,94	12,38	0,96

Im Allgemeinen stimmen die aus dieser Tabelle zu machenden Folgerungen mit der Erfahrung [1]) überein, nur dem Zink schreibt man wohl eine gröfsere Verwandtschaft zum Schwefel zu. Auffällig könnte auch die starke Condensation von Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn im Vergleich zu Einfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelzinn erscheinen, während doch die beiden ersteren beim Erhitzen zersetzt werden, die letzteren nicht, indessen ist einmal die Gruppirung der Moleküle bei diesen Körpern eine verschiedenartige, und sie sind nach den früheren Ausführungen nicht nothwendig mit den anderen zusammenzustellen, und auf der anderen Seite ist zu bedenken, dafs die berechnete Verdichtung, wie schon früher hervorgehoben ist, die Anziehung bei gewöhnlicher Temperatur angiebt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen sich aber Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn in der That als die festeren Verbindungen, sie werden ungleich schwerer durch Säuren zersetzt.

Eine Vergleichung der Schwefelverbindungen und der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods anzustellen dürfte nicht statthaft seyn, da die Atomwärme des Schwefels wesentlich geringer ist als die von Chlor, Brom und Jod unter denselben Verhältnissen. Vielleicht ist in Folge dieser geringeren specifischen Wärme die Condensation beim Schwefel verhältnifsmäfsig stärker. So finden wir für Schwefel die gröfsere Verdichtung und doch erscheint die Affinität zwischen Chlor und Kalium gröfser als zwischen Schwefel und Kalium, wenn auch ein bestimmtes Urtheil darüber nicht abgegeben werden kann.

Wenn man, gestützt auf die angeführten Thatsachen, das Gesetz verallgemeinert, so läfst es sich folgendermaafsen aussprechen:

Von zwei ähnlich constituirten starren Körpern hält derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die gröfsere Verdichtung stattfand.

1) Die von Bergmann auf trockenem Wege durch Erhitzen gewonnenen Resultate weichen nur für Nickel, das nach demselben auf Silber folgt, wesentlich ab.



Die unveränderte Atomwärme ist dabei unerläfsliche Voraussetzung. Sind nun z. B. drei Elemente gegeben, und kennt man das specifische Gewicht derselben für sich und in Verbindung, so läfst sich, wenn nicht alle drei in Verbindung treten, vorausbestimmen, welche beiden sich vereinigen werden.

Nimmt man den Grad der Verdichtung der chemischen Verwandtschaft proportional, so könnte man Zahlen für das Verhältnifs der Anziehungskraft bei den einzelnen Verbindungen gewinnen. Legt man das für Chlor im starren Zustande angenommene Aequivalentvolumen zu Grunde und setzt die Anziehungskraft zwischen Chlor und Kalium = 100, so würden sich für die übrigen Elemente folgende Zahlen ergeben:

K = 100
Na = 98
Ba = 87
Pb = 77
Ag = 74
Hg = 71 (Hg Cl).

Eine Vorstellung von dieser verschiedenen Contraction könnte man sich in folgender Weise bilden. Denkt man sich die kleinsten Theilchen der Elemente mit ihren Wärmesphären als Kugeln von verschiedener Gröfse, so könnte man den Fall annehmen, dafs die Kugeln des einen Elements so klein wären, dafs sie nur die Zwischenräume zwischen den anderen ausfüllten, es wäre dann das Volumen des einen Elementes bei der Vereinigung verschwunden, ja sogar könnte bei der gröfseren Nähe der Massentheilchen noch eine weitere Verdichtung eintreten. Wären hingegen die Kugeln für beide Elemente gleich, so könnte keine Contraction stattfinden. Von der Verschiedenheit der Kugeln würde also die Verschiedenheit der Verdichtung abhängig seyn.

Ob das Gesetz auch für flüssige Körper, bei denen die gemachte Voraussetzung zutrifft, Gültigkeit habe, war wegen mangelnder Data nicht zu ermitteln, doch zeigte sich z. B.

bei zwei ganz complicirten Verbindungen, Butylbromür und Butyljodür, für erstere eine stärkere Zusammenziehung.

Da die Volumenänderungen für sich verbindende Gase sehr genau bestimmt sind, so würde die Gültigkeit des ausgesprochenen Gesetzes für diese Körper sich leicht ermitteln lassen; aber eine Vergleichung der Atomwärme der unverbundenen und der in Verbindung getretenen Gase zeigt, dafs die Atomwärme bei der Vereinigung vielfach wesentlich und in ganz verschiedenem Grade geändert wird. Die Unveränderlichkeit oder doch wenigstens gleichmäfsige Aenderung der Atomwärme ist aber nothwendige Voraussetzung, und so kann das angegebene Princip auf gasförmige Körper nicht angewandt werden.

VIII. *Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trocknem Wege; von G. Rose.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juni 1869).

Man hat in der neuern Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang diefs stets nur auf nassem, nie auf trocknem Wege. So stellte Senarmont[1]) sie dadurch dar, dafs er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200 bis 300° aussetzte, worauf sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter durchsichtigen deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Chlor- oder Fluorkieselgas durch Wasserdämpfe in einer glühenden Porcellanröhre dargestellt hatte, erhielt

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1851, *Bd.* 32, *S.* 142.

später noch etwas gröfsere, bis 2 Millimeter lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte [1]). Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmelzt, so bildet er beim Erkalten ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteinsgänge vorkommen, also früher flüssig gewesen seyn müssen, so sollte man voraussetzen können, dafs der Quarz sich auch durch Schmelzung, oder auf trocknem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche angestellt und beschrieben [2]), die es wahrscheinlich machten, dafs sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trocknem Wege bilden könne. Ich zeigte, dafs die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sey, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, dafs ich über ihre Form auch bei starker Vergröfserung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen gröfserer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt im Platintiegel, dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, zersetzte bei der grofsen Hitze des Porcellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel flofs zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich mufste diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem

1) *Comptes rendus* von 1857, Bd. 45, S. 792.

2) Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 140.

Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Akademie vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porcellanofens der hiesigen Königl. Porcellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die grofse Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Raths Möller, als auch der Arkanisten, der HHrn. Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmelzt; wie früher drei Raumtheile des geschmelzten und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diefsmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen; sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen, und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweifsen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, dafs er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmäfsig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Dünnheit der Krystalle sieht man bei denen die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr specifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem erstern Versuche wurden 3,1004 Grammen, zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Gr. genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt[1]), und auch später von Sandberger in

1) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 201 und Poggendorff's Ann. von 1868, Bd. 135, S. 437.

den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. vom Rath giebt das specifische Gewicht des natürlichen Tridymits nach drei Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie diefs ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist [1]), aber sie ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne dafs ich sah, dafs sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag; das entstandene Chlornatrium aber zur Trocknifs abgedampft, liefs bei der Wiederauflösung in Wasser, einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angiebt, dafs der natürliche Tridymit in kohlensaurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlensauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlensauren Natron aufgelöst seyn, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und ich der Güte des Hrn. Rammelsberg verdanke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmelzten und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuittiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wie-

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1859, Bd. 108, S. 17.

der die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heifsem Wasser getrennt würden. Das erhaltene Pulver unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch gröfseren sechsseitigen Tafeln wie früher, die auch häufig regelmäfsig baumförmig oder auf eine Weise gruppirt waren, die vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlensaures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlensauren Natron im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grammen auf 2,9161 kohlensauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweifse schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen gröfstentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt, und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das specifische Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, dafs die Kugeln Tridymit sind, und dafs das hohe specifische Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, dafs Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als

Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porcellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit grofsen mit blofsen Augen deutlich erkennbaren tafelartigen Krystallen, die sich gruppenweise radial verbunden hatten, wie es schien ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Gröfse, ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können [1]. Dessen ungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, dafs die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im erstern Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden [2], so schien es mir nöthig auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grammen mit 8,2867 Gr. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas [3]. Dasselbe wurde daher wieder fein

1) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit; doch ist zu bemerken, dafs der im Porcellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heifser Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

2) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 130 und S. 450.

3) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen

zerrieben, und mit 5,0200 Grammen neuer Kieselsäure gemengt, so dafs also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmelzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweifse Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus fasrigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äufsere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmäfsig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das was dem blofsen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppirung von Krystallen; aber diese Gruppirung und das was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so dafs auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht blofs durch Ausscheidung aus einem Flufsmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen sowohl der amorphen wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Diefs geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs der Quarz durch blofses starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergröfsere [1]). Fein gepulverter

4 Theile zerriebenen Boraxglases mit 1 Theil Thonerde *), worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Flufs gekommen.

*) Vgl. *Annales de chimie et de physique* 1851, *Bd.* 33, S. 63.

1) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in diesen Ann. von 1859, Bd. 108, S. 1.

Bergkrystall mit einem specifischen Gewichte 2,651 dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken [1]). Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem specifischen Gewichte 2,2, erhielt durch das Brennen im Porcellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselgas vermittelst Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2 erhielt durch anhaltendes Weifsglühen ein spec. Gew. 2,301 und dann weiter dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt das spec. Gew. 2,291 [2]). Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwassersäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porcellanofens das spec. Gew. 2,803 [3]). Da damals der Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes Kenntnifs hatte, so schlofs mein Bruder aus seinen Versuchen, dafs durch blofs starkes Glühen im Porcellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porcellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide, eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das specifische Gewicht ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dafs alle diese Substanzen in der Hitze des Porcellanofens in diesen Zustand übergegangen sind [4]).

1) Diese. Ann. Bd. 108, S. 7.

2) A. a. O. S. 16.

3) A. a. O. S. 14.

4) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porcellanofens erleidet. Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn[1]) im Porcellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen, und diese theils in einem Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittigel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granitites zu einem graulichschwarzen blasigen Glas geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten, und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweifs und feinkörnig geworden, von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein specifisches Gewicht bestimmt; er fand es in Stükken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe specifische Gewicht zeigt, dafs es Tridymit sey. Ich habe von dem im Porcellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porcellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen[2]), der im

spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde weifs und mürbe, so dafs er sich leicht im Mörser zerreiben liefs, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken *) und beim Hyalith von Waltsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16 bis 2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser) stieg das spec. Gew. nur auf 2,20. **). Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porosität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

*) A. a. O. S. 8.

**) A. a. O. S. 21.

1) Er ist durch die Abwesenheit des weifsen Glimmers ausgezeichnet, und enthält nur schwarzen Glimmer.

2) Der vorzugsweise weifsen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Hrn. Dr. Elsner verdanke.

Feuer des Porcellanofens dieselben Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulichweifs geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granitits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun ekkig-körnig, und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle theils einzeln zerstreut, theils sich um die Blasen des Glases radial, zum Theil auch tangential verbreitend, ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen ganz den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von Aphroessa bei Santorin in grofser Menge eingewachsen sind und sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen [1]), und von Zirkel auch noch in vielen andern eruptiven Gesteinen beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der durchsichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man zuweilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen so als langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen [2]), so konnte es wohl seyn, dafs diefs auch hier der Fall wäre, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg wie in der Obsidian- oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige unaufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

Um zu bewirken, dafs der sämmtliche Quarz sich auflöse, habe ich den Granitit von Warmbrunn zu einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwar-

1) Vergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in Leonhard's und Geinitz Jahrbuch von 1866, S. 769.

2) Vergl. die Monatsberichte d. Berl. Akad. von 1869, S. 345 u. 353.

zes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war, und die gröfste Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neuern Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granitits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle seyn sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, dafs sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden, denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meifsen, dem Perlstein von Tokey und zuweilen auch in Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in dem Krystalle von glasigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, und letzterer in deutlichen Hexagondodecaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgrofsen deutlich fasrigen Sphärulithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Grofse durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt [1]); Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrge-

1) A. a. O. S. 6.

nommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zu, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten auch am obern Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am untern Ende waren sie undurchsichtiger, weifs und sprüngiger geworden, so dafs sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln liefsen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbrökkelten Stücke fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden wurde. Mein Bruder erklärt diefs Verhalten durch die vielen Sprünge, die bei den aufgewachsenen Krystallen am untern Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen wären, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Krystalls noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über eine Gasflamme $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzend, in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweifs, der erstere durch und durch, der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern milchweifs. Ein grofser klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porcellanofen nur die Veränderungen, wie sie mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem gröfsern Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig, und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines grofsen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst wie er auf stängligem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweifs, rissig, und in Tridymit umgewandelt

werden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, daſs sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit bloſsen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind auſser den gröſsern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weiſse Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch seyn mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, daſs dieſs sämmtlich Zwillings-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dieſs Schneeweiſswerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, daſs man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, daſs die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trocknem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch bloſse Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Fluſsmittel bei seiner Erkaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder durch viel langsamere Erkaltung eines Fluſsmittels sich darstellen läſst, muſs weiteren Versuchen

vorbehalten bleiben. Aber anzunehmen, dafs weil er bisher auf trocknem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf diese Weise nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereilter Schlufs.

Nachtrag.

Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet zu seyn, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen werden kann. Er findet sich nicht blofs in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt: so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt aus Island, Hüttenberg in Kärnthen, Kaschau in Ungarn und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den ersteren Fundorten erscheint er in rundlichen tafelartigen Krystallen, an dem letzteren in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu seyn scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmengung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweifs und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweifsen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Rammelsberg[1]) und andere gefunden und man hat daraus geschlossen, dafs dem Opale Quarz beigemengt sey; die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, dafs dieser Rückstand Tridymit sey.

1) Vergl. Pogg. Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

IX. *Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von Victor von Lang.*

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. LIX, 1869.)

Das Meteoreisen von Breitenbach in Böhmen rührt offenbar von demselben Fall her, wie die Eisenmassen, die bei den benachbarten Orten Steinbach und Rittersgrün in Sachsen gefunden wurden; diese Meteoreisen zeigen angeschliffen genau dieselbe Structur. Sie bestehen nämlich aus einem Gerüste aus Eisen, dessen Höhlungen durch ein grünes Mineral ausgefüllt sind, daher sie auch von G. Rose in die Abtheilung der Pallasite gestellt werden. Die Hauptmasse des Meteoreisens von Breitenbach befindet sich in dem britischen Museum zu London, und wurde daselbst von meinem Freunde, Prof. N. S. Maskelyne, einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Derselbe erhielt für das erwähnte grüne Mineral, das ein specifisches Gewicht von 3,198 und eine Härte von 6 besitzt, genau die Zusammensetzung eines Enstatits von der Formel $(\frac{4}{5}Mg\,\frac{1}{5}Fe)O,\ SiO_2$.

Aufser diesem Minerale fand aber Maskelyne noch ein zweites weifses Mineral, allerdings nur in geringer Menge, welches nahezu reine Kieselsäure ist, wahrscheinlich in der Form von Tridymit. Nachdem nun Prof. Maskelyne diese höchst interessanten Ergebnisse der Royal Society unlängst mitgetheilt hat, will ich auch die Resultate der krystallographischen Untersuchung jenes grünen Minerales veröffentlichen. Man wird daraus ersehen, dafs auch die krystallographischen und optischen Eigenschaften mit denen des Enstatits stimmen, wenigstens so weit letztere an dem mangelhaften irdischen Materiale von Descloizeaux ermittelt werden konnten.

Die krystallographische Untersuchung war jedoch sehr schwierig; es lassen sich nämlich keine gröfseren Krystalle aus dem Meteoriten herausbringen. Zerschlägt man ein Stück desselben, oder giebt es in schwache Säure, welche

das Eisen auflöst, so erhält man immer sehr kleine Partikelchen, welche stets nur Fragmente eines gröfseren Krystalles sind. Es war daher, obwohl diese Krystalltheilchen mitunter sehr schöne Flächen zeigen, doch die krystallographische Deutung derselben sehr schwer, um so mehr, als diese Krystalle einen grofsen Flächenreichthum besitzen. Nachdem aber einmal das Krystallsystem und die vorherrschenden Flächen erkannt waren, war die Deutung neuer Krystallstückchen sehr erleichtert. Trotzdem konnte ich in ein paar Fällen die Orientirung des gemessenen Fragmentes nicht auffinden.

Eine weitere Schwierigkeit ist ferner, dafs an manchen Krystallen, meist nur als schmale Abstumpfungen der Kanten, kleine Flächen vorkommen, die sehr hohe und darum unwahrscheinliche Werthe für ihre Indices geben. Es scheinen diefs in den meisten Fällen keine eigenthümlichen Flächen zu seyn, sondern nur die Abdrücke von Flächen benachbarter Krystalle, da diese Krystalle dicht nebeneinander lagernd die Hohlräume des Eisens stetig ausfüllen. Solche Flächen wurden nicht weiter berücksichtigt, wenn auch hiedurch der nachfolgenden Aufzählung beobachteter Flächen ein paar Fälle verloren gegangen seyn mögen. Aus den Messungen ergaben sich nun folgende Daten:

Krystallsystem: rhombisch.

Elemente $a : b : c = 0{,}87568 : 0{,}84960 : 1$.

Beobachtete Flächen 100, 010, 001, 011, 054, 302, 101, 102, 103, 104, 410, 520, 210, 530, 110, 120, 250, 130, 111, 121, 112, 122, 212, 133, 232, 124, 144, 324, 344, 524.

Die sphärische Projection (Fig. 1 Taf. II) giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Zonenverhältnisse dieser Flächen. Die nachfolgende Tabelle enthält die Winkel, welche diese Flächen mit den drei Axenebenen bilden, gerechnet mit Hülfe der vorstehenden Elemente:

	100	010	001
011	90° 0′	40° 21′	49° 39′
054	90 0	34 12	55 48
302	30 18	90 0	59 42
101	41 12	90 0	48 48
102	60 16	90 0	29 44
103	69 10	90 0	20 50
104	74 4	90 0	15 56
410	14 27	75 33	90 0
520	22 25	67 35	90 0
210	27 6	62 54	90 0
530	31 44	58 16	90 0
110	45 52	44 8	90 0
120	64 8	25 52	90 0
250	68 47	21 13	90 0
130	72 5	17 55	90 0
111	53 31	52 13	58 38
121	65 57	32 48	69 5
112	63 48	62 56	39 21
122	69 43	44 22	52 37
212	45 28	68 49	52 6
133	76 9	42 16	51 3
232	60 37	40 41	64 34
124	76 11	60 29	33 12
144	79 32	41 28	50 27
324	53 34	65 55	46 6
344	60 59	41 48	55 31
524	39 7	71 1	57 4

Der beiläufige Habitus der Krystalle ist durch Fig. 2 Taf. II gegeben, welche eine ideale Combination vorstellt, indem die wirklich beobachteten Combinationen nur immer sehr kleine Theile eines ganzen Krystalles sind.

Was nun noch die optischen Verhältnisse dieser Krystalle betrifft, so habe ich eine gröſsere Anzahl nach ihren

Axenebenen angeschliffen, um die Lage der optischen Axen zu finden. Ich bin aber auf diese Weise, wenn auch das Schleifen selbst nicht schwierig war, doch nicht zum Ziele gelangt, weil bei so kleinen Krystallen (½ Millim. gröfste Dimension, im Durchschnitt) die Orientirung beim Schleifen allzu leicht verloren geht. Ein natürliches Spaltungsstück dagegen zeigte die Axen sehr schön. Aufser der Spaltungsfläche *b* waren an diesen Krystallen noch zwei Flächen *n*, *o*, für welche

	gefunden	berechnet
bn =	25° 50′	25° 52′ berechnet
bo =	44 48	44 22 »
no =	37 15	37 22 »

gefunden wurde, so dafs die Bezeichnung der Flächen *b*(010), *n*(120), *o*(122) wird. Die Axenebene war parallel der Kante *bn*, ist also parallel der Fläche 100, während die erste Mittellinie senkrecht zu 010, die zweite senkrecht zu 001 ist. Der optische Charakter ist negativ, das Schema der optischen Orientirung daher

c $\underline{\mathfrak{b}}$ a.

Der scheinbare Axenwinkel gemessen in Olivenöl beträgt 98° für die Natriumflamme, auch ist derselbe für Roth etwas kleiner als für Violett. Dieser Zahl zufolge können die eigentlichen Axen nicht mehr in Luft austreten.

Das Orientirungsschema stimmt mit dem von Descloizeaux für den irdischen Enstatit gefundenen; nur ist letzterer positiv mit einem scheinbaren Axenwinkel von 80 bis 84° und $\varrho > \upsilon$ welch' letztere Angabe mit dem von mir gefundenen Resultate mit Rücksicht auf die vertauschten Mittellinien stimmt.

Für den Winkel der Prisma 110.010 giebt Descloizeaux 43° 30′, was ebenfalls nicht allzuweit von dem hier beobachteten Werthe 44° 8′ abweicht.

Theilbar scheinen die Krystalle aufser nach der Fläche (010) auch noch nach den Flächen (110) zu seyn.

X. *Ueber die Krystallform des Hypersthens; von Victor von Lang.*

In dem letzten Hefte des eben geschlossenen Jahrgangs dieser Annalen (Bd. 138, S. 329) giebt Prof. G. vom Rath die krystallographische und chemische Beschreibung eines bei Laach gefundenen Minerals, welches Derselbe für ein neues hält und mit dem Namen Amblystegit belegt. Rath sagt zwar selbst von diesem Minerale, dafs es in chemischer und krystallographischer Hinsicht eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Hypersthen zeigt, meint aber doch, dafs man dieser Auffassung nicht Folge geben könne, denn erstens wäre der Hypersthen ein auf einige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten, und zweitens fehlten dem Amblystegit die den Hypersthen bezeichnenden Spaltungsrichtungen. Rath hatte aber, wie er selbst sagt, nur sehr kleine Krystalle zur Verfügung; von solchen ist es aber sehr schwierig Theilungsflächen zu erhalten, auch wenn dasselbe Mineral in derben Massen schon dem blofsen Auge keinen Zweifel über die Lage dieser Flächen läfst. Dafür giebt es genug Beispiele.

Das vom Rath untersuchte Mineral ist nämlich wirklich Hypersthen, denn es stimmt nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Krystallform des neuen Minerals ist identisch mit der des Enstatits, welcher ja in eine Gruppe mit dem Hypersthen gehört und mit demselben offenbar isomorph ist. Die Krystallform des Enstatits habe ich nämlich an Krystallen aus dem Meteoreisen von Breitenbach bestimmt [1]), wobei die Identität dieser Krystalle mit dem von Descloizeaux beschriebenen irdischen Enstatit überdiefs durch die optische Untersuchung, und von meinem Freunde N. S. Maskelyne, durch chemische Analyse festgestellt wurde.

1) Sitzungsber. d. Wien. Akademie Bd. 59. (Auch S. 315 dieses Heftes.)

Für das von mir für den Enstatit gewählte Axensystem

$$a : b : c = 0{,}87568 : 0{,}84960 : 1$$

erhalten die von Rath angegebenen Formen die Symbole

b(100) *a*(010) *m*(110) *n*(210) *h*(108)
o(112) *i*(122) *e*(124) *u*(324)

und wurden sämmtlich von mir, mit Ausnahme der Flächen *h*, beobachtet. Für die von Rath gemessenen Winkel ergiebt sich aber aus dem angegebenen Atomverhältnifs:

	ber.	beob. Rath
110 . 010 =	44° 8′	*44° 10′
110 . 100 =	45 52	45 53
110 . 112 =	50 39	50 45
$\bar{1}$10 . 122 =	74 14	*74 18
108 . $\bar{1}$08 =	16 15	16 15
112 . 010 =	62 56	63 0
124 . 010 =	60 29	60 34.

Die mit Sternchen versehenen Winkel wurden von Rath zur Berechnung des Atomverhältnisses verwendet, für welches er nach meiner Aufstellung 0,87720 : 0,85202 : 1 erhält.

Die Uebereinstimmung der angegebenen Winkel ist wohl überraschend, und für mich um so befriedigender als mir nur ungeheuer kleine Krystallsplitter zur Untersuchung zu Gebote standen.

XI. *Beitrag zur Ozonfrage;*
von Otto Wolffenstein.

Zur Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons bediente sich Soret (*Ann. de chim. etc.* 1867)[1]) des Terpentin- und des Zimmtöls, weil, wie er sagt, diesen beiden Oelen die merkwürdige Eigenschaft zukommt, *dafs sie das Ozon als solches — selbst nur dieses, aus einem Gemenge mit gewöhn-*

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 165.

lichem Sauerstoff — absorbiren; den experimentellen Nachweis für diese Annahme bleibt er schuldig; wahrscheinlich fühlte er sich nur durch die Aehnlichkeit der Erscheinungen bei Oxydation durch das Terpentinöl und durch das Ozon veranlafst, beide auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit den bisherigen theilweis durch Versuche begründeten Ansichten der Chemiker: Schönbein spricht es wiederholt aus, das Terpentinöl absorbire gewöhnlichen Sauerstoff, der aber bei dieser Absorption im Ozon verwandelt werde; er habe Terpentinöl von der doppelten Bleichkraft des Chlorkalks erhalten. Auch Berthelot (*Ann. de chim. T. LVIII*) behauptet, die Absorption des reinen Sauerstoffs durch Terpentinöl, glaubt aber, im Gegensatz zu Schönbein, dafs das Terpentinöl nie Ozon enthalte, der Sauerstoff sey in diesem Oel in einer losen Verbindung und würde daher so leicht abgegeben. Den Versuchen Schönbein's kann Soret mit Recht entgegenhalten, dafs sie nicht genug Beweiskraft haben; er hat nie mit reinem Sauerstoff, nur mit atmosphärischer Luft operirt und hat nie eine Volumenverminderung des Gases bei der Absorption nachgewiesen. Die Resultate Berthelot's stehen in directem Widerspruch zu den Annahmen Soret's: jenen kann aber entgegengehalten werden 1) dafs Berthelot mit zu kleinen Gasmengen operirte, 2) dafs er in vielen seiner Versuche Quecksilber und Wasser zugegen hatte, und es nicht unwahrscheinlich ist, dafs diese beiden, zusammen, Sauerstoff in Ozon verwandeln können, 3) dafs, was auch nicht direct bewiesen, der Sauerstoff im Terpentinöl kein Ozon ist, er hält nur seine Annahme (lose Verbindung) für die wahrscheinlichere. Einige Klarheit in diese Angelegenheit zu bringen und die aufzuwerfenden Fragen endgültig zu entscheiden, wurden von mir einige Versuche in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt.

Nach dem bisher Gesagten bleiben folgende Möglichkeiten:

A. Die oxydirende Eigenschaft des Terpentinöls basirt auf

a) einem Gehalt an leicht abgebbarem Sauerstoff. *b*) einem Gehalt an Ozon.

B. Das Terpentinöl, mit reinem ozonfreiem Sauerstoff zusammengebracht

a) absorbirt diesen, *b*) bleibt ohne Wirkung auf diesen

C. Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Ozon absorbirt das Terpentinöl.

a) nur den Sauerstoff *b*) nur das Ozon

c) beides zu gleicher Zeit.

Also ist zu fragen:

A. Beruht die oxydirende Wirkung des Terpentinöls auf einem Gehalt an Ozon?

B. Findet eine Absorption von gewöhnlichem Sauerstoff durch Terpentinöl statt?

C. Wie verhält sich das Terpentinöl gegenüber ozonisirtem Sauerstoff?

A. Die oxydirende Wirkung des Terpentinöls könnte noch aufser auf den bisher betrachteten Möglichkeiten darauf basiren, dafs es in Gegenwart überschüssigen gasförmigen Sauerstoffs dessen oxydirende Wirkung auf die oxydabeln Körper vermittele. Um überzeugt zu seyn, dafs diefs nicht der Fall sey, dafs vielmehr die oxydirende Wirkung dem Terpentinöl selbst, wenn es längere Zeit mit der Luft in Berührung gewesen, zukomme, wurden in ein Reagensglas etwa 5 CC. gesättigter Pyrogallussäurelösung [1]), hierauf vorsichtig ein gleiches Volumen Terpentinöl und endlich einige Tropfen Alkali gebracht, dann schnell dicht über dem Spiegel des Oels zugeschmolzen. In Zeit von einer halben Stunde war die Pyrogallussäure vollständig geschwärzt, ein Effect, der durch die geringe Menge mit eingeschlossener Luft nicht hervorgebracht seyn konnte. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs wurde, an Stelle der Pyro-

1) Die Lösungen der Reagentien wurden stets vor dem Gebrauch stark erhitzt, unter Luftabschlufs abgekühlt.

gallussäure Jodkalium genommen; in kurzer Zeit war dann eine starke Jodausscheidung zu constatiren. Demnach ist das Terpentinöl selbst Träger der oxydirenden Wirkung. Bei einem der Röhrchen, das drei Tage gelegen hatte, war die gelbe Farbe der Jodausscheidung wieder verschwunden; beide Flüssigkeiten waren vollkommen klar. Für die Benutzung des Jodkalium bei den weiteren Versuchen war es von Wichtigkeit zu wissen, ob hier eine rein physikalische oder chemische Veränderung stattgefunden hatte. Das Röhrchen wurde in Quecksilber geöffnet; die Flüssigkeit war stark alkalisch, hinzugebrachter Stärkekleister *färbte sich nicht*, es war also kein freies Jod mehr vorhanden; vielleicht ist es mit dem Terpentinöl irgend eine Verbindung eingegangen. Hieraus folgt, dafs die Pyrogallussäure ein besseres Reagens bei den Versuchen ist, besonders wenn man dem Terpentinöl seine oxydirende Wirkung rauben will, als das Jodkalium; bei letzterem ist man der Gefahr ausgesetzt, das Terpentinöl zu verunreinigen.

Neben dem zum Oxydiren anderer Körper verwendbaren Sauerstoff enthält das Terpentinöl (Berthelot a. O.) noch

1) einfach gelösten Sauerstoff, der durch ein anderes Gas austreibbar ist,

2) Sauerstoff in fester Verbindung, Oxydationsproducte des Terpentinöls, die, zum Theil noch unbekannt, wahrscheinlich eine kampherartige Zusammensetzung haben.

Berücksichtigt man diese Eigenschaften des Terpentinöls, so ist die Beantwortung der Frage *A.* durch folgende einfache Betrachtung gegeben:

Das Jodkalium wird durch Ozon oxydirt; hiezu wird aber nur ein Theil der im Molecül Ozon enthaltenen Atome verwandt, die andern Atome verwandeln sich in gewöhnlichen Sauerstoff zurück (Andrews und Tait, Annalen d. Chem. u. Pharm. 1861 u. 62). Wenn nun der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff Ozon ist, so mufs beim Oxydiren das Jodkalium durch jenes gewöhnlicher Sauerstoff frei werden; es müssen bei der Behandlung mit Jodkalium

also entweder Gasblasen aufsteigen, oder die Menge des durch ein anderes Gas austreibbaren Sauerstoffes wird vermehrt oder der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation eines Theils des Terpentinöls verwandt. Hat man sich nun ein Terpentinöl dargestellt, das frei von Harzen (Oxydationsproducten), frei von einfach gelöstem Sauerstoff ist, so wird der Nachweis, dafs nach der Behandlung mit Jodkalium neue Harze sich gebildet haben, oder eine grofse Quantität gelösten Sauerstoffs wieder vorhanden ist, zugleich der Nachweis seyn, dafs der im Terpentinöl absorbirte Sauerstoff Ozon ist.

Das Terpentinöl zu entharzen, würde man am vollständigsten durch Destillation mit Alkalien erreichen, dieselbe ist hier aber nicht anzuwenden, weil durch Erhitzen dem Terpentinöl zugleich die oxydirenden Eigenschaften genommen werden. Besser ist das Schütteln mit Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 + 1 Th. H_2O) oder mit Alkohol (Limpricht, organ. Chem). Die Anwendung des Alkohol ist nicht sehr zu empfehlen, er führt stets eine grofse Menge gelösten Sauerstoffs mit sich, der eine stets neue Oxydation des Terpentinöls hervorrufen könnte. Der Anwendung der Schwefelsäure zum Entharzen könnte man entgegenhalten, dafs durch sie das Terpentinöl in isomere Körper verwandelt werde. Um über die Brauchbarkeit dieser Agentien ins Klare zu kommen, wurde eine grofse Reihe von Vorversuchen gemacht.

In einem kugelförmigen Scheidetrichter wurde Terpentinöl mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (Concentration s. oben) geschüttelt, und diefs so oft wiederholt, als neu hinzugefügte Schwefelsäure noch braune Färbung annahm; bei dem vorliegenden Terpentinöl blieb sie klar, nachdem dessen fünf bis sechsfaches Volumen angewendet worden war. Hiernach zeigte das Terpentinöl keine saure Reaction, Schwefelsäure war also nicht suspendirt geblieben; ferner hatte es sein Volumen nicht verändert, eine Bildung von Tereben und Colophen etc. hat also nicht stattgefunden. Demnach läfst sich gegen die Anwendung der Schwefelsäure

kaum etwas einwenden; denn wenn auch nicht bewiesen ist, dafs alle Oxydationsproducte aus dem Terpentinöl entfernt sind, so doch wenigstens die, welche die Schwefelsäure braun färben. Uebrigens kann der Rest kaum erheblich seyn, denn Alkohol, der mit solchem vorbehandeltem Terpentinöl geschüttelt worden, zeigte bei dem Verdunsten keinen Rückstand [1]).

Auf Grund dieser Vorversuche wurde zum Entharzen Schwefelsäure genommen. — Den einfach gelösten Sauerstoff entfernte Berthelot durch Schütteln mit Kohlensäure, in der er dann den Sauerstoff durch Absorption mittelst Pyrogallussäure bestimmte. Da man sich aber einer alkalischen Lösung dieser Säuren bedient, so ist die Anwendung der Kohlensäure nicht zuverlässig; es wurde deshalb für die vorliegenden Versuche Wasserstoff gewählt. — Eine selbstverständliche Vorbedingung für alle spätern Versuche, die zur Entscheidung der vorgelegten Fragen dienen sollen, ist dafs das Terpentinöl nie mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. Es wurde deshalb ein Apparat benutzt wie ihn Fig. 7 Taf. II zeigt: *A* und *B* sind zwei Glasgefäfse ($A = 265{,}5$ CC., $B = 17{,}5$ CC.) die unter sich durch einen Hahn *b* mit 0,5 Cm. Durchbohrung verbunden, nach aufsen durch Hähne *a* und *c* abgeschlossen sind. Es wird das Gefäfs *A* mit Terpentinöl gefüllt, *a* und *b* geschlossen, dann *B* mit dem Reagens (Flüssigkeit oder Gas), *c* geschlossen, *b* geöffnet; hierauf geschüttelt, dann, nachdem sich die Flüssigkeiten wieder geschieden, *b* geschlossen, *B* geleert und vor Anwendung eines anderen Reagens gut gereinigt. Kurz recapitulirt, wurden also die Versuche zur Lösung der Frage *A* folgendermafsen ausgeführt: Mittelst des eben beschriebenen Apparats wurde das in *A* befindliche Terpentinöl zuerst mit Schwefelsäure behandelt, d. h. so lange mit stets

1) Sicherer als das Verdunsten des Alkohols ist zur Erkennung, ob derselbe Harze gelöst enthalte, der Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure; es entsteht zunächst eine Trübung, die Harze werden dann entweder auf der Oberfläche abgeschieden (kolophoniumartige Verbindung) oder der Bodensatz wird schön rosenroth (kampherartige Verbindungen).

frischer geschüttelt, bis neu hinzugebrachte ihre ursprüngliche Farbe nicht mehr veränderte. Das so harzfrei gemachte Terpentinöl ward von dem aufgelösten Sauerstoff befreit durch Schütteln mit Wasserstoff, bis derselbe durch Pyrogallussäure keine Volumveränderung mehr erlitt [1]).

Jetzt wird Jodkaliumlösung eingebracht. Steigen während dieser Behandlung keine Gasblasen auf, oder zeigt sich nach derselben kein durch Wasserstoff nachweisbarer gelöster Sauerstoff, oder färbt sich die nach dieser Operation zugesetzte Schwefelsäure nicht braun, so ist der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff *kein Ozon*. Dagegen ist es noch nicht sicher, dafs es Ozon ist, wenn eine Färbung der Schwefelsäure eintritt; es ist dann noch die Möglichkeit vorhanden, dafs in dem Zeitraum, der zwischen der ersten Behandlung mit Schwefelsäure und der mit Wasserstoff liegt, eine Neubildung von Harzen durch den gelösten Sauerstoff stattgefunden habe. Diese Frage entscheidet ein einfacher Gegenversuch: Man läfst Terpentinöl, nachdem es mit Schwefelsäure geschüttelt ist, einen dem obigen gleichen Zeitraum stehen, schüttelt dann wieder mit Schwefelsäure; die etwa erhaltene Färbung ist mit der des Hauptversuchs zu vergleichen.

Auf die eben beschriebene Weise wurden Versuche ausgeführt; sie scheinen zu ergeben, dafs der im Terpentinöl enthaltene Sauerstoff kein Ozon ist; leider wurden sie nicht zu Ende geführt, weil der Bruch des Apparats daran hinderte, statt des Hahns *c* in der dem Verfasser zur Verfügung gestellten Zeit einen neuen zu beschaffen.

B. Zur Entscheidung der Frage, ob das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerrtoff absorbire, ist es nur nothwendig, beide Stoffe ohne Gegenwart eines andern Körpers, der etwa von Einflufs auf Ozonbildung seyn könnte, zusammenzubringen.

Der Apparat (s. Fig. 8 Taf. II), den ich deshalb benutzte, bestand aus einem gröfseren Gefäfs *A* (Inhalt 206,5 CC.) das durch einen Hahn mit einem kleineren *B* (Inhalt 6,5 CC.)

1) Nachdem man den Wasserstoff wieder in *B* eingeschlossen, öffnet man *c* unter Pyrogallussäure.

verbunden war, letzteres ist nach aufsen durch einen Hahn *a* verschliefsbar.

Der Sauerstoff, aus übermangansaurem Kali dargestellt, passirte der Reihe nach Waschflaschen gefüllt mit Schwefelsäure, Jodkalium, Chlorcalcium, und wurde über Quecksilber, um ein Benetzen der Wände zu vermeiden, im Apparat aufgefangen. Nach halbstündigem Warten, damit der Sauerstoff die Temperatur der Umgebung annehme, wurde der Druck regulirt, die Temperatur und Zeit abgelesen, *b* geschlossen. Nun wurde *B* mit bis zur Siedhitze erwärmten, unter Luftabschlufs abgekühltem Terpentinöl gefüllt, *a* geschlossen, der Apparat umgedreht, *b* geöffnet; dieselbe Operation noch einmal wiederholt, so dafs 200 CC. Gas mit 13 CC. Terpentinöl in Berührung waren. — Der Apparat wurde nun dem Licht ausgesetzt, einige Zeit liegen gelassen, mit der Oeffnung in Quecksilber getaucht, *a* geöffnet, der Druck regulirt, *a* geschlossen; der ganze Apparat wurde dann aus dem Quecksilberbad gehoben und das Terpentinöl mit dem eingetretenen Quecksilber in einer graduirten Röhre gemessen und so die Gröfse der Absorption gefunden.

In Summa wurden vier Versuche gemacht:

I.	Zeit der Füllung:	6 Uhr Abends
	bei Temperatur:	23,7° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	$9\frac{1}{4}$ Uhr Morgens d. n. T.
	bei Temperatur:	21,2° C.
	Absorbirt waren:	9,8 CC.
	Correction für die Temperaturerniedrigung:	1,46 CC.
	Also wirklich absorbirt:	8,34 CC.
II.	Zeit der Füllung:	$12\frac{1}{4}$ Uhr Mittags
	bei Temperatur:	23,6° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	$2\frac{1}{4}$ Uhr Mittags d. T.
	bei Temperatur:	23,4° C.
	Absorbirt:	0,8 CC.
	Correction für Temperatur:	—0,15
	Also wirklich absorbirt:	0,65 CC.

III.	Zeit der Füllung:	4 Uhr Nachmittags
	bei Temperatur:	22,4° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	10 Uhr Morgens d. n. T.
	bei Temperatur:	21,7° C.
	Absorbirt:	6,2 CC.
	Correction für Temperatur:	—0,5
	Also wirklich absorbirt:	5,7 CC.

IV.	Zeit der Füllung:	$11\frac{1}{4}$ Uhr Vormittags
	bei Temperatur:	21,7 C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	$1\frac{3}{4}$ Uhr Mittags
	bei Temperatur:	21,8° C.
	Absorbirt:	5,6 CC.
	Correction für Temperatur:	+0,07
	Also wirklich absorbirt:	5,67 CC.

Bei I und III ist der Barometerstand nicht notirt, bei II blieb er während des Versuchs ungeändert, bei IV war er

zu Beginn des Versuchs: $767^{mm},2$
zu Ende » » $766^{mm},7$.

Es sind daher zu den 5,67 CC. noch 0,13 CC. hinzuzuaddiren, um die wahre Absorption zu finden = 5,8 CC.

Auffallend ist die grofse Absorption bei I, die kleine bei II. — Bei II wurde 4 Stunden lang der stärksten Belichtung mit Aether gekühlt, was vielleicht die Ursache für die Gröfse der Absorption ist.

Ich hatte nämlich ursprünglich die Absicht, bei allen Versuchen den Apparat durch Aufgiefsen von Aether zu kühlen; es unterblieb, weil es mir nicht gelang, das Maafs der Abkühlung festzustellen. — Für die geringe Absorption bei II fehlt mir die Erklärung, doch mufs bedacht werden, dafs die Gröfse der Absorption von Temperatur, Beleuchtung, Dauer der Einwirkung, häufigem Schütteln abhängt.

Jedenfalls ist wohl aber erwiesen, dafs *das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbirt*; denn wenn selbst die absolute Reinheit des angewandten Sauerstoffs zweifelhaft ist, kann doch ein Gehalt von 5,6 CC. Ozon in 200 CC.

Gas = 2,8 Proc. nicht angenommen werden, zumal da durch die Jodkaliumflaschen das meiste absorbirt seyn mufste.

Wenn man statt des ausgekochten Terpentinöls ein Terpentinöl nimmt, das in dem zur Lösung der Frage *A* benutzten Apparat durch Schütteln mit Schwefelsäure, Wasserstoff und Pyrogallussäure des Sauerstoffs und der Oxydationsproducte beraubt ist [1]), so läfst sich mit dem einfachen Absorptionsversuch eine Controle der unter *A* erhaltenen Resultate verbinden:

Man öffnet nach der Absorption anstatt in Quecksilber in Jodkaliumlösung; schüttelt die eingetretene mit dem Terpentinöl, läfst dann die Lösung wieder heraus, und titrirt die Menge des ausgeschiedenen Jod. Das Verhältnifs der Volumverminderung des Sauerstoffs zu dem oxydirten Jodkalium mufs einen Schlufs auf die Beschaffenheit des im Terpentinöl befindlichen Sauerstoffs erlauben.

Die Lösungen dieser Fragen mufs späteren Arbeiten überlassen bleiben; wegen Mangel an Zeit konnten sie jetzt nicht zu Ende geführt werden.

XII. *Untersuchungen über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel; von A. Bettendorff und G. vom Rath.*

In den Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. CLII, S. 188 hat Hr. Rathke Mittheilungen über obigen Gegenstand, welcher längere Zeit auch unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, veröffentlicht. Es sollen daher die folgenden Beobachtungen nur dazu dienen, die von Hrn. Rathke gefundenen Thatsachen theils zu bestätigen, theils zu ergänzen.

1) Zum Ueberfüllen aus einem Apparat in den andern hatte ich mir Rohrstückchen (s. Fig. 9 Taf. II) machen lassen. Die Verbindung wurde durch Guttapercha, der Verschlufs durch Quecksilber hergestellt.

Durch Berzelius wissen wir, dafs Schwefel und Selen sich in allen Verhältnissen mit einander schmelzen lassen. Als wirkliche Verbindungen betrachtete er indessen nur das selenige Sulfid $Se S_2$ und das Selensulfid $Se S_3$, weil die Analogie mit den Sauerstoffverbindungen des Selens dafür spricht. $Se S_2$ stellte Berzelius durch Zersetzung von $Se O_2$ und $2 H_2 S$ als citronengelbes amorphes Pulver dar, $Se S_3$ wurde durch Zusammenschmelzen der Elemente ebenfalls als amorphe Masse erhalten. Es schien uns von Interesse Versuche zur Darstellung von krystallisirten Schwefelselenen anzustellen, einmal um den Einflufs des Selens auf die Krystallform der Verbindung zu studiren, andererseits erwarteten wir eine ganze Reihe neuer Schwefelselene zu erhalten analog den Sauerstoffverbindungen des Schwefels zusammengesetzt.

Durch Schmelzen von Schwefel und Selen in den verschiedensten Verhältnissen partiellem Erstarren und Ausgiefsen der noch flüssigen Masse, also der Weg zur Darstellung des monoklinen Schwefels, konnte nichts Krystallisirtes erhalten werden. Die geschmolzenen Massen bleiben teigig und völlig ohne krystallinische Structur. Werden sie mit Kohlensulfid behandelt, so erfolgt eine Umwandlung. An der Oberfläche bildet sich ein krystallinisches gelbes bis dunkelbraunes Pulver, die Veränderung dringt langsam tiefer und es erfolgt allmälige Lösung. Diese Umwandlung läfst sich sehr rasch und vollständig bewerkstelligen, wenn die amorphen Schwefelselene einige Zeit bei 100° C. erhitzt werden, sie erfolgt um so rascher, je mehr Schwefel in der Verbindung ist. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dafs das Selen und der Schwefel für sich dieselbe Eigenschaft haben. Wie bei den Elementen erfolgt der Uebergang der Verbindung in die krystallinische Form unter Raumverminderung, da die an den Wandungen des Schmelzgefäfses fest anhängenden amorphen Massen nach dem Erhitzen auf 100° sich leicht ablösen. Die krystallinischen Schwefelselene lassen sich leicht zerreiben, wobei das

Pulver stark elektrisch wird, zum Theil verstaubt, und mit Leichtigkeit von Kohlensulfid gelöst wird. Die Löslichkeit nimmt mit wachsendem Schwefelgehalte zu. Aus den Lösungen wurden durch langsames Verdunsten sehr schöne 2 bis 4 Millimeter lange rubin- bis hellorangefarbige Krystalle gewonnen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt. Uebergiefst man dieselben gröblich zerkleinert mit 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 bis 1,5 Vol. rauchender Salzsäure, läfst sie 12 bis 15 Stunden stehen, so wird das Schwefelselen dick flüssig und es scheiden sich kleine Tröpfchen von Chlorselen und Chlorschwefel ab, welche durch vorsichtiges Bewegen der Flüssigkeit allmälig verschwinden. Durch unvorsichtiges Schütteln kann es vorkommen, dafs durch die heftige Reaction der Chlorverbindungen auf das vorhandene Wasser ein Theil der Flüssigkeit verspritzt. Es gelingt so selbst bei den schwefelreicheren Schwefelselenen die ganze Menge des Schwefels zu oxydiren, was nicht der Fall ist, wenn man gleichzeitig erwärmt. Die Lösungen werden im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, etwas Salzsäure zugefügt und abermals eingedampft, wodurch alle Salpetersäure zerlegt und die kleine vorhandene Menge Selensäure zu seleniger Säure reducirt wird. Nach der Fällung mit Chlorbaryum wird mit heifsem, etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Reste von selensaurem Baryt zu entfernen. Es wurden im Ganzen die Producte aus drei verschiedenen Mischungen von Schwefel und Selen genauer untersucht.

I. 2 Aeq. gepulverter reiner Schwefel und 1 Aeq. fein gepulvertes Selen wurden innigst gemengt, geschmolzen und im Trockenapparate auf 100° erhitzt. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Masse ganz krystallinisch. Gepulvert löste sie sich mit gelber Farbe in Kohlensulfid mit Hinterlassung einer kleinen Menge weichen orangerothen Schwefelselens. Die abgegossene klare Lösung setzte nach kurzer Zeit im verschlossenen Gefäfse tiefrothe kleine Kryställchen ab, welche an den Wandungen des Glases hafteten, durch

starkes Rütteln abgelöst, durch Filtration getrennt und mit wenig CS_2 gewaschen wurden.

0,3666 Grm. gaben 0,4901 $BaSO_4$ entsprechend

Schwefel 18,36
Selen 81,64.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel $Se_9 S_5$. Als das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen wurde, bildeten sich am Boden des Gefäfses schöne rubinrothe Krystalle, welche entfernt und mit CS_2 gewaschen wurden.

0,4236 Grm. lieferten 1,1235 $BaSO_4$ entsprechend

Schwefel 36,42
Selen 63,58.

Annähernde Formel $Se_7 S_{10}$. Am Rande des Krystallisationsglases hatte sich eine harte Kruste abgelagert, welche ge pulvert abermals in CS_2 gelöst wurde, wobei wiederum ein kleiner Rückstand von weichem Schwefelselen hinterblieb. Die Lösung lieferte eine hellere Krystallisation als die vorhergehende.

0,4258 Grm. gaben 1,4202 $BaSO_4$ entsprechend

Schwefel 45,79
Selen 54,21.

Annähernde Formel SeS_2. Aus dem Rückstande wurden noch zwei hellere schön krystallisirte Producte erhalten, es schien indessen zwecklos dieselben zu analysiren.

II. Mischung von 1 Aeq. Selen und 3 Aeq. Schwefel. Dieselbe, wie vorhin dargestellt, wird schon nach 2stündigem Erhitzen auf 100° krystallinisch. Gepulvert leicht löslich in CS_2 bis auf einen ganz geringen Rückstand von weichem Schwefelselen. Von diesem getrennt scheidet die klare Lösung wie bei I kleine tiefrothe Krystalle ab, deren Menge zur Analyse zu gering war, die aber der Farbe nach zu urtheilen, dieselbe Zusammensetzung wie bei I haben müssen. Nach demselben Verfahren wie oben wurden drei Krystallisationen von verschiedener Farbe erhalten.

a) Schöne stark glänzende Prismen von der Farbe der Chromsäure.

0,2385 Grm. gaben 0,7445 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 42,85
Selen 57,15.

Annähernde Formel $Se_8\,S_{15}$.

b) Grofse Prismen von hellerer Farbe.

0,3204 Grm. gaben 0,0635 Schwefel und 0,6740 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 48,68
Selen 51,32.

Annähernde Formel $Se_6\,S_{12}$.

c) Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,4172 Grm. gaben 1,6768 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 55,17
Selen 44,83.

Annähernde Formel $Se\,S_3$.

Die Reste der letzten Krystallisation lieferten beim Wiederauflösen abermals Schwefelselene von hellerer Farbe, darunter rhombische Oktaëder von orangerother Farbe.

III. Mischung aus 1 Aeq. Selen und 4 Aeq. Schwefel, wird nach kaum 1 stündigem Erhitzen krystallinisch, hinterläfst beim Lösen weiches Schwefelselen, scheidet aber keine Krystalle in der verschlossenen Flasche ab. Es wurden drei krystallisirte Producte erhalten.

d) Krystalle von der Farbe der Chromsäure.

0,3315 Grm. gaben 1,0662 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 44,16
Selen 55,84.

Formel $Se\,S_2$.

e) Schöne Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,3512 Grm. gaben 0,0516 Schwefel und 0,9891 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 53,35
Selen 46,65.

Annähernde Formel $Se\,S_3$.

f) Krystalle von hellerer Farbe als die vorigen. Dieselben wurden wegen zu geringer Menge nicht analysirt. Es fanden sich bei dieser Krystallisation unter den wenigen

prismatischen Krystallen viele orangerothe grofse rhombische Oktaëder, welche analysirt wurden.

0,1356 Grm. gaben 0,6658 $Ba\,S\,O_4$ entsprechend
Schwefel 67,43
Selen 32,57.

Annähernde Formel $Se\,S_5$.

Es wurde versucht durch Auflösen und abermaliges Krystallisiren der annähernd nach der Formel $Se\,S_2$ und $Se\,S_3$ erhaltenen Schwefelselene Producte von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Beim Auflösen bleibt auch hier ein geringer Rest von weichem Schwefelselen, welcher nach kurzer Zeit eine schwärzliche Färbung zeigt. Man beobachtet diese mitunter auch bei den heller gefärbten prismatischen Schwefelselenen, sie fängt an den Spitzen an, verbreitet sich langsam, wobei Form und Glanz unverändert bleiben. Aus der Lösung von $Se\,S_2$ erhält man nun wieder eine ganze Reihe verschieden gefärbter Producte. Zunächst selenreichere als $Se\,S_2$, nachher schwefelreichere, wie man aus der Farbe erkennen kann. Ebenso verhält sich $Se\,S_3$ beim Umkrystallisiren. Bei dem Auflösen der rhombischen Krystalle in $C\,S_2$ werden diese undurchsichtig, was darauf hindeutet, dafs sie mit anderer Modification in Lösung gehen. Es krystallisiren aus derselben zuerst selenreichere prismatische Krystalle, dann folgen die orangerothen rhombischen Formen in verschiedener Färbung, schliefslich reiner Schwefel.

Aus den vorliegenden Versuchen ergiebt sich, dafs die von Berzelius angenommenen Verbindungen in Kohlensulfid gelöst eine äufserst geringe Beständigkeit zeigen. Sie zersetzen sich, und es scheiden sich je nach der Löslichkeit die verschiedensten Producte ab. Es erscheint dem zufolge nicht statthaft, wenn Hr. Rathke das durch Zersetzung von $Se\,O_2$ mit $2\,H_2\,S$ erhaltene $Se\,S_2$ (Seite 190 und 197 der citirten Abhandlung) als ein Gemenge von diesem mit einem selenreicheren betrachtet, weil er dieselben durch Krystallisation daraus erhalten hat. Dasselbe wird auch für das aus $S\,O_2$ und $2\,H_2\,Se$ erhaltene $Se_2\,S$ gelten.

Die Krystalle der *Schwefelselen-Verbindungen* gehören dem *monoklinen* Systeme an, und bilden (wie die Figg. 3 bis 5 Taf. II zeigen) Combinationen eines vertikalen Prisma's nebst der Längsfläche, einer vorderen und einer hinteren Hemipyramide, sowie eines klinodiagonalen Prisma's. Das allgemeine Ansehen der Krystalle erinnert, wenn beide Hemipyramiden im Gleichgewichte stehen, an das rhombische System.

Die Axenverhältnisse sind:

a (Klinodiagonale): b (Orthodiag.): c = 1,0546 : 1 : 0,7146.

Die Axen a und c schliefsen vorne oben den Winkel

$$91^0\ 43'\ 35''$$

ein. Zur Berechnung der angegebenen Axenelemente dienten folgende Fundamentalmessungen:

$m : m' = 124^0\ 22$; $o : o' = 119^0\ 30'$; $o : m = 132^0\ 35'$.

Die oben erwähnten Formen erhalten, auf die Axen bezogen, folgende krystallographische Zeichen:

$$m = (a : 2b : \infty c); \quad \infty P2$$
$$b = (b : \infty a : \infty c); \quad (\infty P \infty)$$
$$o = (a : b : c); \quad -P$$
$$e = (a' : b : c); \quad P$$
$$i = (2b : c : \infty a); \quad (\tfrac{1}{2} P \infty).$$

Am monoklinen Oktaëder $(o\,o'\,e\,e')$ neigt sich die Kante

$o : o'$	zur Vertikalen	$= 54^0\ 42'$
$e : e'$	» »	$= 57\ \ 4$
$o : e$	» »	$= 54\ \ 27.$

Neben die aus den Axenelementen berechneten stellen wir die gemessenen Winkelwerthe:

	ber.	gem.
$b : m$	$= 117^0\ 49'$	$117^0\ 45'$
$b : o$	$= 120\ \ 15$	$120\ \ 18$
$b : e$	$= 120\ \ 57\frac{1}{4}$	
$b : i$	$= 109\ \ 38\frac{1}{2}$	$109\ \ 34$
$i : i'$	$= 140\ \ 43$	$140\ \ 58$
$i : o$	$= 147\ \ 54\frac{1}{2}$	$147\ \ 48$
$e : e'$	$= 118\ \ 5\frac{1}{2}$	$118\ \ 36$
$e : o$	$= 122\ \ 16$	
$e : i$	$= 146\ \ 51$	$147\ \ 25$
$e : m$	$= 130\ \ 43\frac{1}{2}$	$130\ \ 40.$

Die Krystalle sind, wenn einfach, meist zu Prismen resp. Nadeln ausgedehnt. Die Längsfläche *b* bildet bald nur eine schmale Abstumpfung der scharfen Kante *m* : *m'* (Fig. 3 Taf. II), bald steht sie mit den Flächen *mm'* ungefähr im Gleichgewicht (Figg. 4 und 5), selten herrscht sie vor. In der Endigung dominirt meist die vordere Hemipyramide *oo'*, zuweilen ohne andere Flächen. Weniger ausgedehnt tritt meist das klinodiagonale Prisma *ii'* hinzu, seltener die hintere Hemipyramide *ee'*. Nur sehr selten trafen wir *oo'* und *ee'* annähernd im Gleichgewichte ausgebildet.

Mit diesen prismatischen Krystallen, in denselben Krystallisationsgefäfsen erzeugt, finden sich auch einzelne tafelförmige Krystalle, deren abweichende Ausbildung durch die Zwillingsbildung bedingt wird. Zwillingsebene ist die Ebene $(a : c : \infty b)$; $- P\infty$, welche die Kante *o* : *o'* abstumpfen würde, indefs als Krystallfläche nicht vorkommt. Die Zwillinge der Schwefelselen-Krystalle (Fig. 6 Taf. II) sind demnach gewissen Verwachsungen des Gypses vergleichbar. Die Krystalle dieses letzteren Minerals bilden bekanntlich Zwillinge nach zwei Gesetzen: bei dem einen ist Zwillingsebene die Querfläche, bei dem anderen ist es die Abstumpfungsfläche eines Hemioctaëders, ein Hemidoma. Diesen letzteren sind demnach die Verwachsungen der Schwefelselenkrystalle analog. Wollte man die beschriebenen Zwillinge als Verwachsungen nach dem im monoklinen Systeme gewöhnlichsten Gesetze: »Zwillingsebene die Querfläche« auffassen, so müfste man die einfachen Krystalle in der Weise stellen, dafs *oo'* zum vertikalen Prisma, *mm'* zu einer Hemipyramide würde, was mit Rücksicht auf die prismatische Ausbildung der einfachen Krystalle in der Richtung der Kante *m* : *m'* nicht naturgemäfs erscheint.

Die Zuspitzungsflächen der Krystalle des Schwefelselens sind nur sehr klein, da der Querdurchmesser der nadelförmigen Prismen weniger als 1^{mm} beträgt. Dennoch waren dieselben glänzend genug, um am Fernrohrgoniometer gemessen werden zu können. Einer genaueren Bestimmung der Axenelemente stellten sich nichtsdestoweniger grofse

Schwierigkeiten entgegen in Folge unregelmäfsiger Ausbildung der Flächen. Dieselbe zeigt sich namentlich in der Nichtparallelität der Flächen des vertikalen Prisma's *mm'*. Bei scheinbar wohlgebildeten Krystallen convergiren diese Flächen, welche doch parallel seyn sollten, in der Richtung der Endigungsflächen um 1° bis 2°. Der constanteste Winkel der Krystalle ist $o:o'$, während die übrigen Kanten erheblichen Schwankungen unterliegen, auch wenn die betreffenden Flächen gute und einfache Reflexbilder geben. Es wurde z. B. an einem der besten Krystalle gemessen:

$o:m = 132°\ 35'$ $\quad o':m' = 133°\ 3'$

$o:m_{,} = 48\ 50$ $\quad o':m'_{,} = 48\ 48$

($m_{,}$ ist die zu m parallele Fläche). Es erhellt demnach hieraus eine Convergenz der Flächen der vordern und hintern Seite von $1\frac{1}{2}$ bis 2°. Bei einem andern Krystalle derselben Krystallisation betrug die Kante $o:m$ nur 131° 52'. Obgleich wir die Messungen sehr vervielfältigten und auf die Krystalle von neun verschiedenen Operationen ausdehnten, so gelang es doch nicht, solche zu finden, welche von den erwähnten Unregelmäfsigkeiten frei gewesen wären. Deshalb waren wir auch Anfangs geneigt, die Combination der beiden Hemipyramiden *o* und *e* für ein rhombisches Oktaëder zu halten, und die Krystalle dem rhombischen Systeme zuzurechnen; da in der That die Schwankungen der Kantenwerthe beinahe die Differenzen der beiderlei Combinationskanten erreichen, welche einerseits die Flächen *oo'*, andrerseits *ee'* mit *mm'* oder mit *ii'* bilden. — Indefs ergab sich aus folgenden Thatsachen die Entscheidung, dafs das System monoklin und nicht rhombisch sey.

Zunächst herrschen in der Endigung die Flächen *oo'* fast immer bis zur Verdrängung von *ee'* vor; sind die letzteren vorhanden, so erreichen sie meist doch nur eine weit geringere Ausdehnung. Ist das untere Ende der Krystalle sichtbar, so herrschen auch dort die Flächen *oo'* in gleicher Weise wie oben.

Ferner haben wir an mehreren der bestgebildeten Krystalle die Kanten $o:o'$, $m:m'$, $o:m$ gemessen, welche selbst-

verständlich, auch ohne Rücksichtsnahme auf die Flächen *ii'* und *ee'*, zu entscheiden gestatten, ob die Krystalle auf rechtwinklige Axen zurückzuführen sind, oder nicht; in welch letzterem Falle sie dem rhombischen Systeme nicht angehören können. Trotz des Schwankens in den Werthen der genannten drei Kanten fanden wir für alle in dieser Weise untersuchte Krystalle eine Abweichung der Axe vom rechten Winkel, und zwar in derselben Richtung, nach vorne sich senkend.

Endlich sprechen auch die Zwillinge durchaus für das monokline System und gegen das rhombische. Denn wollte man die Krystalle als rhombische betrachten, so müfste man die Zwillingsebene (d. h. die Abstumpfungsfläche der Kante $o:o'$) als die Fläche eines rhombischen Prisma's ansehen, in welchem Falle es indefs ganz unerhört wäre, dafs die durch Vorherrschen von *b* gebildete Tafel durch *oo'* und *mm* rhomboïdisch begränzt erscheint, und nicht vielmehr eine rhombische Umgränzung durch *oo'* und *ee'* darböte.

Wenn wir in Vorstehendem die Gründe darlegten, welche uns zu der Ueberzeugung führten, dafs die Krystalle der Schwefelselen-Verbindungen monoklin sind, so geschah es, weil dieselben von Hrn. Dr. Rathke (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. CLII, S. 197) als rhombisch bestimmt worden sind. An den »sehr kleinen Krystallen, deren Flächen wenig glänzend und etwas gekrümmt waren«, beobachtete Rathke dieselben Formen, welche auch oben angegeben wurden. In seiner Darstellung wird *b* zur Querfläche, da das Oktaëder *oo'ee'* nach dem für rhombische Formen geltenden Grundsatze seine stumpfere Kante $o:e$ in die brachydiagonale Ebene stellt. Den von uns ihm brieflich mitgetheilten Gründen für die monokline Natur der Krystalle stimmte nun auch Rathke bei, indem er die Güte hatte, die von ihm dargestellten Krystalle zur wiederholten Prüfung zu übersenden. Dieselben trugen theils einen monoklinen Habitus (wie Fig. 1 Taf. II), theils hatten sie ein mehr rhombisches Ansehen (wie Fig. 3) durch gleichmäfsige Ausbildung von *o* und *e*. An einem der Krystalle der letz-

tern Art wurden von uns folgende Winkel gemessen: $b:o = 120^0\,25'$; $b:i = 109^0\,30'$; $b:i' = 109^0\,34'$; $i:i = 140^0\,50'$; $i:o = 148^0\,4'$; $e:i = 147^0\,40'$; $e:m = 129^0\,40'$; $o:m = 132^0\,33'$.

Die Kante $m:m'$ bestimmte Rathke $= 124^0\,8'$. Die Vergleichung dieser mit den oben angegebenen Winkeln beweist, dafs die von Rathke dargestellten Krystalle mit den unsrigen identisch sind, und namentlich auch dem monoklinen Systeme angehören, wie besonders aus den verschiedenen Neigungen $e:m$ und $o:m$ erhellt.

Mit Ausnahme der sogleich zu erwähnenden rhombischen Oktaëder (s. oben *f*) besitzen sämmtliche von uns untersuchte Krystalle, welche aus verschiedenen Schwefelselen-Mischungen (SeS_2, SeS_3, SeS_4) erhalten waren, die gleiche Form, indem etwaige Verschiedenheiten in ihren Winkeln geringer sind als die Differenzen der Winkel an Krystallen ein- und derselben Darstellung.

Es verhalten sich demnach Selen und Schwefel in den beschriebenen Krystallen vollkommen wie zwei isomorphe Elemente, indem sie ohne Formänderung in wechselnder Menge sich zu identischen Krystallen verbinden, etwa wie Quecksilber und Silber in den Krystallen des Amalgam's. Während aber Quecksilber und Silber auch unverbunden in denselben Krystallen des regulären Systems bekannt sind, gleich denjenigen des Amalgam's, sind die Formen des Selens und des Schwefels sowohl von einander, als auch von den oben beschriebenen monoklinen Krystallen ihrer Verbindungen verschieden. Es begegnet uns demnach hier die bemerkenswerthe Thatsache, dafs zwei Elemente, welche für sich nicht in isomorpher Gestalt bekannt sind, Verbindungen in beliebig wechselnden Verhältnissen bilden, deren Formen identisch sind. Schon früher betrachtete man Selen und Schwefel als isomorphe Elemente (trotz der Verschiedenheit ihrer Formen), weil die schwefelsauren und selensauren Salze, ebenso Schwefelblei und Selenblei, Schwefelsilber und Selensilber gleiche Formen haben (vergl. Kopp, Theoret. Chemie, S. 141). Diese Annahme wird nun durch die obi-

gen Verbindungen bestätigt, indem dieselben zu dem Schlusse berechtigen, dafs auch das reine Selen und der reine Schwefel, aufser in den bereits an ihnen bekannten Formen, gleichfalls in den Krystallen der Schwefelselen-Verbindungen erscheinen können.

Dafs aber das Selen unter gewissen Bedingungen auch in der einen Form des Schwefels krystallisiren könne, beweisen die oben erwähnten rhombischen Oktaëder (*f*), welche annähernd der Formel $Se\,S_6$ entsprechen. Dieselben besitzen die Form und die Winkel des rhombischen Schwefels. Wir beobachteten das Oktaëder $p = (a : b : c)$, P, dessen makrodiagonale Endkanten $= 84^0\,58'$, dessen brachydiagonale Endkanten $= 106^0\,38'$, ferner $s = (a : b : \frac{1}{3}c)$, $\frac{1}{3}P$ und $n = (b : c : \infty a)$, $\breve{P}\infty$. Diese Krystalle erreichen eine Gröfse von 3 bis 4^{mm}. Je gröfser im Gemenge von Selen und Schwefel die Menge des letzteren ist, um so mehr nimmt die Neigung zu, oktaëdrische Formen zu bilden; und wenn die procentische Menge des Schwefels nahe $\frac{2}{3}$, die des Selens nahe $\frac{1}{3}$ beträgt, so bilden sich nur oktaëdrische Krystalle. Die Form des in geringerer Menge die Mischung constituirenden Selens wird demnach hier durch die überwiegende Menge des Schwefels bedingt. Es erinnert diefs an ein ähnliches Verhalten von Kieselsäure und Mangansuperoxyd in den Krystallen des Braunit's. Wenngleich nämlich weder das Mangansuperoxyd in den Formen des Quarzes (oder des Tridymits), noch die Kieselsäure in denjenigen des Pyrolusit's (oder des Polianit's) bekannt ist, so tritt dennoch in gewissen Varietäten des Braunits (und zwar in denjenigen von S. Marcel 1 Mol. $Si\,O_2$ neben 3 Mol. $Mn\,O_2$) eine kleinere Menge von Kieselsäure neben einer überwiegenden Menge von Mangansuperoxyd ohne Formänderung ein (s. G. Rose, d. Ann. Bd. CXXI, S. 318).

Noch bekannter sind ähnliche Thatsachen bei den schwefelsauren Salzen. Obgleich Eisenoxydul und Magnesia isomorphe Körper sind (z. B. als Carbonate), so krystallisirt ersteres als Eisenvitriol mit 7 Mol. Wasser im monoklinen

System, die Magnesia hingegen als Bittersalz gleichfalls mit 7 Mol. Wasser im rhombischen. Krystallisiren aber beide Salze zusammen, so bestimmt das in überwiegender Menge vorhandene die Krystallform und nöthigt gleichsam das in geringerer Menge vorhandene Salz, in einer ihm an und für sich fremden Form zu krystallisiren (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, S. 96).

XIII. *Ueber elektrische Spitzenwirkung; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Akad. Juli 1869.)

Es ist — so erscheint es — ein allgemein zugegebener, oder wenigstens nicht eigends widerlegter Satz, den namentlich Saxtorph in seiner *Elektricitätslehre*, Bd. 1, S. 308 umständlich behandelt hat, dafs eine geladene Flasche sich durch eine Spitze, nicht in Funken entladen lasse, sondern durch dieselbe nur eine stille Entladung in Büschelform erhalten werden könne. Dieser Satz bedarf aber, nach meiner Erfahrung, einer mehrfachen Einschränkung.

Zunächst finde ich, dafs er nur richtig ist, wenn die Spitze, welche durch einen Draht mit dem äufseren Beleg der Flasche verbunden worden, langsam dem Knopf derselben genähert wird. Geschieht es einigermaafsen rasch, so bekommt man einen compacten Entladungsfunken und zwar einen recht ansehnlichen, wenn der Knopf der Flasche negativ elektrisch war. Im umgekehrten Fall ist der Funke kleiner, kann auch wohl manchmal ganz ausbleiben.

Besser und mehrfach modificirt, läfst sich dieser Versuch mit Hülfe der Holtz'schen Maschine anstellen. Jedoch ist dabei nicht zu übersehen, dafs wenn man, wie gewöhnlich, eine oder zwei mit der Maschine verbundene Flaschen ab-

wechselnd ladet und entladet, der Procefs ein etwas verwickelter ist, indem nicht allein die *Entladung*, sondern auch die *Ladung* von der Gestalt und dem gegenseitigen Abstand der Elektroden abhängt.

Endigen beide Elektroden in Spitzen und stehen sie etwa 15 Mm. auseinander, so bekommt man keine Funken zwischen ihnen, nicht weil die mit ihnen verbundenen Flaschen sich unsichtbar *entlüden*, sondern weil sie so gut wie gar *nicht geladen* werden, wovon man sich, wenn man sie einzeln durch einen Metallbogen schliefst, leicht überzeugen kann. Die Elektricität der Maschine geht also in diesem Fall direct zwischen den Elektroden über, ohne in die Flaschen einzutreten. Je *dünner* die Glaswand der Flaschen ist, je *eher* werden sie geladen; aber immer giebt es einen Abstand zwischen den Elektroden, bei welchem sie *ungeladen* bleiben.

Ueberhaupt ist es wohl allgemeine Regel, dafs die Stärke der Ladung, welche die mit den Elektroden der Maschine verbundenen Flaschen annehmen, abhängig ist von einem gewissen Widerstand, der sich dem Uebergange der Elektricität zwischzn den Elektroden entgegengestellt, und davon rührt es ohne Zweifel zum Theil her, dafs, wenn diese in grofsen Kugeln endigen, die Entladungen kräftiger sind als bei kleinen Kugeln.

Bei Spitzen treten indefs noch eigenthümliche Erscheinungen auf.

Wenn dieselben einen gegenseitigen Abstand von etwa 15 Mm. haben, so erfolgt, wie eben gesagt, keine Funken-Entladung. Schiebt man sie nun näher zusammen, so sollte man meinen, man vermindere den Widerstand zwischen ihnen, befördere also den büschelförmigen Uebergang der Elektricität; allein statt dessen bekommt man in schneller Folge hellleuchtende Fünkchen, die grofse Aehnlichkeit mit kleinen Inductionsfunken haben.

Andererseits wenn man die negative Spitze durch eine kleine Kugel, z. B. eine von 14 Mm. Durchmesser, ersetzt, sollte man meinen, man vergröfsere den Widerstand zwischen

den Elektroden, verstärke also die Ladung der Flaschen und erhalte demgemäfs längere und kräftigere Entladungsfunken.

Allein gerade das Gegentheil ist der Fall. Die Funken haben kaum eine Länge von 4 bis 5 Mm. Die Kugel mag die positive oder negative Elektrode bilden.

Ueberhaupt habe ich auf diese Weise mittelst der Influenzmaschine keine längeren, oder kaum so lange und kräftige Funken aus einer Spitze erhalten, als eine einzeln geladene Flasche liefert, wenn man ihrem negativen Knopf rasch eine mit dem äufseren Beleg verbundene Spitze nähert.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn man in die Bahn des Stromes der Maschine noch eine *zweite Luftstrecke* einschaltet, die durch *Kugeln* begränzt ist.

Früher bediente ich mich dazu der in den Monatsberichten von 1867 (S. 809) [1]) beschriebenen Hülfskugel, welche mittelst eines Stiftes in dem Gestell der Maschine befestigt wurde.

Die neuere Maschine des Hrn. Höltz, die ich seit einiger Zeit vorzugsweise zu meinen Untersuchungen gebrauche, erlaubt diese Befestigungsweise nicht, da sie bekanntlich nur eine einseitige Axe besitzt, welche vorn Alles frei läfst, bis auf die beiden Stützen, welche die Elektroden tragen.

Ich habe daher die erwähnte Hülfskugel ersetzt durch ein bewegliches Stativ, welches zwischen die Elektroden gestellt werden kann.

Dieses Stativ trägt auf einer isolirenden Säule, die sich verlängern und verkürzen läfst, eine horizontal durchhohrte Kugel und in dieser Durchbohrung einen kurzen Stift, auf welchen, je nach Erfordernifs, spitze Hohlkegel oder Kugeln aufgesteckt werden können. Mittelst dieser kleinen Vorrichtung lassen sich Einschaltungen aller Art mit grofser Leichtigkeit bewerkstelligen.

Zu vorerwähntem Zweck stecke ich nun auf das eine Ende des horizontalen Stiftes einen spitzen Hohlkegel und auf das andere eine Kugel von 24 Mm. Durchmesser und

1) Annal. Bd. 134, S. 9.

gebe dem Stativ eine solche Stellung, dafs der Kegel der ebenfalls in einem Kegel endigenden positiven Elektrode, und die Kugel der mit einer gleichen Kugel versehenen negativen Elektrode gegenübersteht, folglich in der ersten Luftstrecke Kegel oder Spitzen, und in der zweiten, Kugeln einander zugewandt sind.

Bringt man nun zuvörderst die Kugeln mit einander in Berührung und giebt den Spitzen einen gegenseitigen Abstand von 12 bis 14 Mm., so erhält man zwischen ihnen, sobald man die Maschine in Thätigkeit setzt, die kleinen Funken, von denen vorhin die Rede war.

Zieht man hierauf die Kugeln langsam auseinander, so sieht man, dafs diese Funken bedeutend an Helligkeit zunehmen und darin fortfahren, bis die Kugeln, zwischen denen natürlich auch Funken überspringen, einen gegenseitigen Abstand von etwa einen Zoll erreicht haben. Bei fernerer Vergröfserung dieses Abstandes sieht man die Funken zwischen den Spitzen an Helligkeit abnehmen, sogar schwächer werden als sie anfänglich waren, und zugleich hört man an dem zischenden Geräusch, dafs in beiden Luftstrecken die Funken untermischt sind mit Büscheln.

Bei noch weiterer Vergröfserung des Abstandes zwischen den Kugeln wechseln in beiden Luftstrecken Funken und Büschel mit einander ab; und endlich kommt ein Punkt, von dem ab alle Funken verschwinden und nur noch Büschel und Glimmlicht in beiden Luftstrecken auftreten.

Gröfsere Kugeln, z. B. von 39 Mm. Durchmesser, mufs man etwas weiter auseinander ziehen, um die Funken verschwindend zu machen; sonst sind die Erscheinungen denen bei kleineren Kugeln ähnlich.

Immer sind dabei die *Entladungsweisen* in beiden Luftstrecken einander gleich, man mag Funken erhalten oder nicht, rein oder untermischt. Niemals habe ich den Fall beobachten können, dafs in der einen Luftstrecke Funken, und in der anderen Büschel erschienen wären.

In dem eben beschriebenen Versuch wurde der Abstand zwischen den Spitzen constant gehalten.

Man kann ihn aber auch vergröfsern, sobald man dem Abstand zwischen den Kugeln eine entsprechende Gröfse giebt, und dabei zeigt sich dann, dafs die Funken eine ganz überraschende Länge erlangen können.

Ich habe nicht allein aus den erwähnten Hohlkegeln, sondern aus den feinsten Nadelspitzen Funken von *drei Zoll Länge* hervorschiefsen gesehen, wenn zugleich die Kugeln einen Abstand von einem Zoll besafsen. Sie waren heller als die Funken zwischen letztere, aber ihr eigenthümlich knarrend zischendes Geräusch zeigte, dafs sie mit Büscheln untermischt waren.

Die zweite, von Kugeln begränzte Luftstrecke hat bei diesen Erscheinungen zunächst die Wirkung, dafs sie eine stärkere Ladung der Flaschen gestattet als zwischen blofsen Spitzen möglich ist; und es ist wohl klar, dafs, wenn in dieser Luftstrecke eine Funken-Entladung stattfindet, eine solche auch nothwendig in der anderen Strecke, in der zwischen den Spitzen, eintreten mufs, weil diese dadurch urplötzlich mit einer so grofsen Elektricitätsmenge versehen werden, dafs sie gewaltsam ausbrechen mufs.

Allein die Funkenbildung zwischen den Kugeln ist wiederum abhängig von der Gröfse der Luftstrecke zwischen den Spitzen, und diese Abhängigkeit anzugeben, möchte wohl ein schwieriges Problem seyn.

Wie sehr die Funkenbildung bei diesen Versuchen von der relativen und auch absoluten Gröfse der beiden Luftstrecken abhängt, läfst sich in recht anschaulicher Weise darthun, wenn man den gegenseitigen Abstand der Elektroden, also die Summe der beiden Luftstrecken constant läfst, und blofs ihr relatives Verhältnifs durch Verschieben des beweglichen Stativs verändert.

Setzt man zuvörderst die Spitzen mit einander in Berührung, und giebt den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von etwa drei Zoll, so erhält man zwischen den letzteren die gewöhnlichen Funken.

Rückt man nun, durch Fortschieben des Stativs, die Spitzen etwas auseinander, auch nur eine halbe oder ganze

Linie, so verschwinden die Funken, und man erhält unter zischendem Geräusch in beiden Luftstrecken nur Büschel- und Glimmlicht.

Dasselbe ist auch der Fall bei fernerer Vergröfserung des Abstandes zwischen den Spitzen, bis dieser auf Etwas über zwei Zoll angewachsen, der Abstand zwischen den Kugeln also auf ungefähr einen Zoll herabgekommen ist. Dann treten wiederum helle Funken auf, und zwar, wie immer, in beiden Luftstrecken, zwischen den Spitzen noch hellere und compactere als zwischen den Kugeln.

Ueber diese Gränze hinaus verschwinden die Funken abermals, um einem zischenden Büschel Platz zu machen, und dieser hält sich bis endlich, durch das fortgesetzte Verschieben des Stativs, die Kugeln mit einander in Berührung kommen und folglich die eine Luftstrecke annullirt wird.

Diefs ist der Vorgang, wenn, wie gesagt, die eine der Luftstrecken nur durch Spitzen, und die andere nur durch Kugeln begränzt ist. Dreht man das Stativ um 180°, so dafs in beiden Luftstrecken der Spitze eine Kugel gegenübersteht, so bekommt man in keinem Falle Funken, die Kugeln mögen positive oder negative Elektricität ausströmen.

Je nach der Gröfse der Kugeln und der Gröfse des gegenseitigen Abstandes, den man ihnen anfänglich giebt, wenn die Spitzen einander berühren, sind die Erscheinungen etwas verschieden, jedoch in ihrem Gange ähnlich. Je kleiner dieser anfängliche Abstand ist, desto mehr müssen die Spitzen auseinander gebracht werden, um die Funken zu vernichten.

Es macht auch im Allgemeinen keinen Unterschied, ob die durch Kugeln begränzte Luftstrecke auf Seite der negativen oder positiven Elektrode liegt.

Es ist indefs zu bemerken, dafs wenn sie auf Seite der *positiven* Elektrode liegt, diese Elektrode um ein Gewisses kürzer gemacht ist als die negative, und der gegenseitige Abstand der Kugeln für den anfänglichen Fall, dafs die Spitzen sich berühren, eine gewisse Gröfse hat (etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll) die sonderbaren, bei Tageslicht kaum sichtbaren Funken

zum Vorschein kommen, welche neuerlichst Hr. Riefs entdeckt, und *schwache Funken* genannt hat[1]), die aber sogleich in hellleuchtende übergehen, so wie man den gegenseitigen Contact der Spitzen unterbricht.

Offenbar kann aus einer Spitze kein Funke hervorbrechen, wenn nicht zuvor das bekannte Zerstreuungsvermögen derselben auf irgend eine Weise unterdrückt worden ist. In den eben beschriebenen Versuchen mit zwei Luftstrecken, die man übrigens auch ohne Holtz'sche Maschine an einer gewöhnlich geladenen Leydner Flasche anstellen kann, wenn man derselben eine isolirte, abwärts in einer Kugel endende Nadel gegenüberstellt und dieser Kugel eine zweite, mit dem äufseren Belage verbundene Kugel nähert, wird diese Unterdrückung durch das plötzliche Ueberschlagen der Funken zwischen den Kugeln bewerkstelligt[1]).

Es giebt indefs noch andere Methoden, die zu demselben Ziele führen. Eine der einfachsten und wirksamsten ist folgende:

Nachdem man bei der vorhin angewandten Vorrichtung die Luftstrecke zwischen den Kugeln annullirt hat, hält man eine Tafel von s. g. Kamm-Masse dicht vor der Nadelspitze, setzt die Maschine in Thätigkeit und zieht die Tafel hierauf rasch hinweg. Jedesmal wenn dieses geschieht, giebt die Nadel einen Funken, den ich auf diese Weise von mehr als drei Zoll Länge erhalten konnte, sobald sie die positive Elektrode bildete. Eine Glasscheibe, eine Holztafel, ja selbst eine isolirte Metallplatte wirkt ähnlich; nur mufs sie immer

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 451.

2) Riefs erwähnt in seiner Elektricitätslehre, Bd. II, S. 558, Versuche, die ein Hr. Musgrave i. J. 1778 auf Veranlassung des Streites über die vortheilhafteste Gestalt der Blitzableiter angestellt hat. Diese Versuche streifen insofern an die hier beschriebenen, als dabei zwei durch eine Luftstrecke getrennte Conductoren angewandt wurden, von denen der zweite Funken auf eine Spitze aussandte, wenn er solche von dem ersten erhielt. Von der Wirkung zwischen zwei Spitzen ist aber nicht die Rede, und ebensowenig wird die Abhängigkeit der Erscheinungen von der absoluten und relativen Gröfse beider Luftstrecken in Betracht gezogen. Die Musgrave'schen Versuche machen also die gegenwärtigen durchaus nicht überflüssig.

einige Augenblicke vor der Spitze verweilen, ein bloſses rasches Durchschlagen der Luftstrecke mit der Tafel ruft in der Regel keinen Funken hervor. Einleuchtend ist, daſs bei diesem Verfahren, sowohl das Vorhalten der Tafel, als das rasche Fortziehen derselben zur Funkenbildung mitwirken muſs, ersteres, indem es die Elektricität auf der Spitze zurückhält, letzteres, indem es sie plötzlich der anziehenden Wirkung der gegenüberstehenden Elektrode aussetzt.

Schon das bloſse ruhige Vorhalten der Tafel, ohne Fortziehen derselben, ruft Funken hervor, wenn sie dabei der Nadelspitze nahe ist und zugleich nicht mehr als höchstens ein Paar Zoll über die Linie hinausragt, welche die Spitze mit der gegenüberstehenden Elektrode verbinden würde. Es schlagen dann fortwährend Funken über den Rand, selbst bei einer Metallplatte, jedoch bei dieser schwieriger als bei den übrigen Tafeln.

Diese Methode, welche begreiflich auch auf die durch die gemeine Elektrisirmaschine vereinzelt geladene Flasche anwendbar ist, bietet demnach den zweiten oder, wenn man will, den dritten Fall dar, in welchem der von Saxtorph behandelte Satz nicht gültig ist.

Was übrigens in dem Bisherigen von den Flaschen-Entladungen gesagt ist, das gilt im Ganzen auch von den Entladungen, welche man bekommt, wenn man die Influenzmaschine mit groſsen Conductoren versieht. Nur muſs man, da auf solchen Conductoren die Elektricität keine Verdichtung erfährt, also starke Neigung zum Entweichen hat, die Elektroden in groſsen Kugeln (von 40 Mm. Durchmesser etwa) endigen lassen und wenigstens 1 bis 1½ Zoll auseinander ziehen. Sonst häuft sich wenig Elektricität auf diesen Conductoren an und die Anwesenheit derselben hat nur geringen Einfluſs auf die Entladungsweise zwischen den Elektroden, welche fast in derselben Form wie ohne sie erfolgt.

Unter den genannten Umständen aber bekommt man mit den Conductoren wahrhafte Funken, die sich gegen

Spitzen genau so verhalten, wie die Entladungsfunken der Flaschen.

Man kann sie übrigens den Flaschenfunken beliebig nähern, wenn man sich der linsenförmigen Conductoren bedient, welche ich in den Monatsberichten von 1867 (S. 297) [1]) beschrieben habe. Je näher man zwei solche Conductoren einander gegenüber aufstellt, jemehr man also den auf ihnen angehäuften Elektricitäten Gelegenheit giebt, verdichtend auf einander einzuwirken, desto mehr werden diese Funken den compacten Entladungsfunken der Flaschen ähnlich.

XIV. *Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelspath; von Dr. Heinrich Baumhauer.*

In einer im Decemberheft v. J. dieser Annalen enthaltenen Mittheilung gab ich an, dafs geätzte Hauptrhomboëderflächen von Kalkspath zuweilen eine Structur zeigen, welche die Zusammensetzung des ganzen Krystalls aus kleinen Rhomboëdern erkennen lasse. Auf der beigefügten Abbildung hatten die kleinen Rhomboëder die Lage, dafs eine Kante der hervortretenden Rhomboëderecken nach dem Scheiteleck des ganzen Krystalls gerichtet war. Fortgesetzte Beobachtungen haben mich nun gelehrt, dafs dabei durch die mikroskopische Betrachtung eine kleine optische Täuschung untergelaufen ist. Die geätzten Flächen verhalten sich nämlich im durchfallenden Lichte wie die bekannten Lithophanien, wobei das Vertiefte erhaben und das Erhabene vertieft erscheint. Es liegen also die als erhöht betrachteten Rhomboëderecken in Wirklichkeit vertieft, wodurch sich das wahre Structurbild gegen den Scheitel des ganzen Krystalles einfach umkehrt. Die vertieften Ecken entstehen aus anfangs gebildeten dreiseitigen Vertiefungen. Daraus erklärt

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 132.

sich auch leicht, weshalb der Asterismus unter beiden Structurverhältnissen wesentlich derselbe ist.

Etwas Bestimmtes über die relative Lage der hervorstehenden Ecken anzugeben, ist zum mindesten sehr schwer. Die Concentration der Säure und die Dauer ihrer Einwirkung sind nämlich von Einflufs auf die Winkel derselben, so dafs, abgesehen von den optischen Schwierigkeiten, eine krystallographische Bestimmung fast unmöglich erscheint.

In einem der folgenden Hefte werde ich die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über Aetzfiguren und Asterismus mittheilen.

XV. *Ueber eine neue fluorescirende Substanz; von John Parnell.*

(*Phil. Magaz.* 1869, *August p.* 137.)

Wenn Anilin mit Quecksilberchlorid erhitzt wird, so bildet sich, aufser Anilinroth, in nicht unbeträchtlicher Menge eine Substanz, welche eine so merkwürdige Fluorescenz besitzt, dafs ich, da ich noch keine Notiz über sie habe finden können, nur glauben kann, sie sey bisher unbeachtet geblieben. Die durch den erwähnten Procefs erhaltene rohe Masse, zerrieben, mit Wasser gemischt und mit Aether gewaschen, giebt eine ätherische Lösung, welche im concentrirten Zustand eine Fluorescenz zeigt, die, glaube ich, von der keines bekannten Körpers übertroffen wird [1]). Auf diese Weise backt jedoch die Substanz leicht zusammen, so dafs es schwer hält die besagte Substanz, welche ich *Fluoranilin* nennen will, vollständig auszuziehen. Eine bessere Methode scheint die zu seyn, dafs man die rohe Masse

1) Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die neue grün fluorescirende Flüssigkeit zu untersuchen, welche kürzlich Hr. Würtz durch einen ganz anderen Procefs erhalten hat.

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, Ammoniak in Ueberschufs hinzusetzt, und dann mit Aether wäscht. Die so erhaltene ätherische Lösung mufs wiederholt mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr nelkenroth wird. So gereinigt besitzt sie eine grünlich gelbe Farbe und zeigt eine grüne Fluorescenz. Läfst man sie freiwillig eintrocknen, so besteht der Rückstand aus zwei amorphen Substanzen, einer rothen und einer orangefarbenen, welcher letzterer die Fluorescenz anzugehören scheint. Es ist mir bisher nicht gelungen, die rothe Substanz vollständig zu entfernen, allein es glückt in grofsem Maafse, wenn man die ätherische Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wäscht (welche das rohe Fluoranilin vollständig auszieht), mit Zink reducirt, Ammoniak in Ueberschufs zusetzt, mit Aether auszieht, und erforderlichenfalls den Procefs wiederholt. Aus Anilinroth, welches die HH. Maule und Nicholson durch einen mir unbekannten Procefs dargestellt hatten, wurden an 10 Proc. rohes Fluoranilin gewonnen. Wenn man die ätherische Lösung des Fluoranilins freiwillig verdunsten läfst, bis aller Aether davon gegangen ist, und sie dann im Wasserbade erhitzt, um den kleinen Rückstand von Wasser auszutreiben, so entwickelt sich ein starker Pfeffermünz-Geruch. Verstärkt man die Hitze, so verflüchtigt sich eine Substanz, die zu einer dunkelbraunen, in Aether unlöslichen Masse erstarrt, und bei noch fernerer Erhitzung entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure.

Das Fluoranilin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem jedoch etwas löslich, und fällt beim Erkalten daraus nieder. Es ist löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure (zur Unterscheidung von Chrysanilin) Schwefelsäure und Essigsäure, fluorescirende Lösungen mit ihnen bildend; es wird nicht vom Schwefel-Ammonium angegriffen, aber ein wenig von unterchlorigsaurem Kalk. Die alkoholische Lösung ist viel dunkler als die ätherische, und nicht so fluorescirend; allein ein Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Fluoranilin in Chlorwasserstoffsäure verstärkt

die Fluorescenz; und in der That wurde ich zuerst auf diese Substanz aufmerksam, als ich jene Säure zu einer alkoholischen Lösung von Anilinroth hinzusetzte. Die Fluorescenz dieser Substanz ist sehr merkwürdig. Wenn ein durch eine Quarzlinse konisch gemachtes Bündel Sonnenlicht auf eine concentrirte ätherische Lösung geworfen wird, so werden alle Strahlen, welche Fluorescenz zu entwickeln vermögen, an der Oberfläche absorbirt, so dafs kein Lichtkegel in der Flüssigkeit sichtbar ist; allein in einer verdünnten Lösung entsteht ein glänzender grüner Kegel. Die Farben der ätherischen Lösung und deren Fluorescenz haben eine merkwürdige Aehnlichkeit mit denen des Uranglases, jedoch mit dem Unterschied, dafs, wenn man das Fluorescenzlicht in einem Spectroskop untersucht, das Spectrum des Fluoranilins sich continuirlich erweist, während bekanntlich das des Uranglases discontinuirlich ist.

Nachschrift.

Seit der Abfassung des obigen Aufsatzes hat der Verf. in dem mit Zinnchlorid dargestellten Anilinroth eine andere dem Fluoranilin verwandte fluorescirende Substanz entdeckt. Das Fluorescenzspectrum besteht aus Roth, einer sehr hellen grünen Zone und nur etwas Blau. Für das unbewaffnete Auge hat die Fluorescenz eine kalte blaue Farbe.

A. W Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1870. ANNALEN *No.* 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

I. *Ueber den Gang elektrischer Inductions- und Disjunctions-Ströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit und zwischen Polen von verschiedener Form; von E. Edlund.*

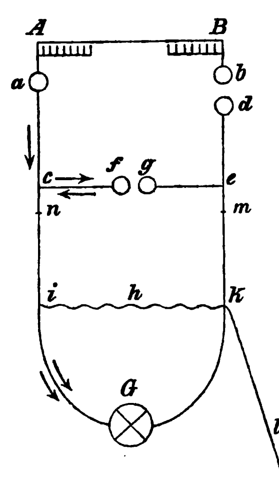
(Vorgetragen in der k. schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. October 1869.)

1. Der Kürze wegen werde ich in dem Folgenden für die Ströme, welche in dem galvanischen Lichtbogen oder in dem elektrischen Funken entstehen, die Benennung elektrische Disjunctions-Ströme anwenden, und im Zusammenhang hiermit die Kraft, welcher dieselben ihren Ursprung verdanken, die elektromotorische Kraft der Disjunction nennen. Dieser Name deutet darauf hin, dafs zum Hervorbringen dieser Ströme die Leitung abgebrochen seyn mufs, damit ein Lichtbogen oder Funken entstehen könne, so wie auch, dafs die Pole, zwischen denen das Licht-Phänomen gebildet wird, mechanisch zerrissen werden.[1])

Bei der Untersuchung benutzte ich dieselbe Elektrophor-Maschine, die bei meinen frühern Versuchen über diese Ströme angewandt wurde. Mit der Kugel *a* (siehe nachstehende Figur), auf dem einen Einsauger, ist ein isolirter Kupferdraht *ac* direct verbunden, dagegen schliefst

1) Im Nachfolgenden werde ich den Ausdruck »Zerreibung der Pole« anwenden, um die ganze mechanische Arbeit, die der Strom im Funken verrichtet, zu bezeichnen, obgleich diese Arbeit nicht allein zur Zerreibung der Pole, sondern auch, um den abgerissenen Partikeln ihre Geschwindigkeit zu geben, die Luftmassen in Bewegung zu setzen, u. a. verwendet wird.

der isolirte Kupferdraht *de* mit einer Messingkugel in der Nähe von *b*. Von *c* und *e* gehen isolirte Leitungsdrähte zu den Kugeln *f* und *g*. Zwei andere Leitungsdrähte gehen von den Punkten *c* und *e* zum Galvanometer *G*, von welchem Instrument ich schon früher eine Beschreibung gegeben. Die Brücke *h*, welche aus einem Neusilberdrate besteht, verbindet die Punkte *i* und *k* mit einander; *l* ist ein Ableitungsdraht zur Erde und *m* ein, aus einem feinen Neusilberdrahte bestehender Rheostat. Die Ausschläge, welche die Galvanometer-Nadel zeigt, wenn die Maschine in Wirksamkeit gesetzt ist, werden durch drei verschiedene Ströme verursacht, nämlich: 1) den Theil des Entladungsstroms der Maschine, welcher durch die Galvanometer-Rolle geht, 2) den Disjunctions Strom, welcher in dem Funken zwischen *f* und *g* entsteht, und 3) durch die Inductions-Ströme, welche bei der Entladung in der Galvanometer-Rolle hervorgebracht werden. Was den ersten Strom betrifft, so ist derselbe unter gewöhnlichen Verhältnissen im Vergleich zu den übrigen so unbedeutend, dafs man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Dagegen giebt der Disjunctions-Strom einen bedeutenden Ausschlag; aber dieser wird im hohen Grade vermindert, wenn die Inductions-Ströme von der Galvanometer-Rolle den Funken zwischen *f* und *g* durchlaufen. Wie ich schon in einem vorhergehenden Aufsatze gezeigt habe [1]), wirkt nämlich der Funke wie ein elektrisches Ventil, das ist: er läfst den einen der beiden gleich grofsen, aber in entgegengesetzter Richtung gehenden In-



1) »*Oefversigt af Vet. Academiens Förhandl.*« 1868. *p.* 457. Pogg. Ann. Bd. 136, S. 337.

ductions-Ströme in gröfserer Portion durchgehen als den andern. Der hierdurch entstehende Unterschied der beiden Inductions-Ströme wirkt deshalb auf die Magnetnadel ein, und diefs geschieht immer auf eine solche Weise, dafs der vom Disjunctions-Strome verursachte Ausschlag vermindert wird. Will man also die Gröfse der Disjunctions-Ströme unter verschiedenen Verhältnissen untersuchen, so mufs man die Versuche so anordnen, dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel so viel wie möglich aufgehoben wird. Diefs läfst sich am leichtesten dadurch zu Stande bringen, dafs eine Brücke zwischen den Punkten *i* und *k* gelegt wird. Dann geht nur ein Theil des Entladungsstromes von der Maschine durch die Galvanometer-Rolle, und die Induction wird aus diesem Grunde schwächer; überdiefs gehen von den beiden entgegengesetzten Inductions-Strömen gleiche Theile durch die Brücke, wodurch ihre Wirkung auf die Magnetnadel aufgehoben wird. Nur der Theil der beiden Ströme, welcher durch den Funken geht, kann eine Wirkung auf die Magnetnadel ausüben. Damit dieser Theil so gering wie möglich werden möge, mufs der Widerstand in der Brücke im Verhältnifs zu dem im Rheostat und im Funken zusammen geringe seyn. Aber in demselben Maafse wie der Widerstand in der Brücke vermindert wird, wird auch der Ausschlag des Disjunctions-Stromes verringert, weil dieser dann seinen Weg mehr und mehr durch die Brücke statt durch das Galvanometer nimmt. Der Widerstand in der Brücke darf deshalb nicht geringer gemacht werden, als dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel eben gerade unmerklich wird.

Nach angestellten Versuchen ergab es sich, dafs ein Neusilberdraht von 27 Centimeter Länge und 0,7 Millimeter Durchmesser diese Bedingungen erfüllte, und derselbe wurde deshalb als Brücke vor das Galvanometer gesetzt. Dafs die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel hierdurch unmerkbar wurde, liefs sich auf folgende Art beweisen: Eine Inductions-Rolle (*R*), genau von derselben Be-

schaffenheit, wie die Galvanometer-Rolle, wurde in die Leitung zwischen *m* und *h* eingefügt, und vor dieselbe als Brücke ein Neusilberdraht, von derselben Länge und demselben Durchmesser wie der vorige, gesetzt. Die Galvanometer-Rolle und die Rolle *R* befanden sich also beide in gleicher Lage: sie mufsten gleich grofse Inductions-Ströme hervorbringen, und von diesen mufsten gleich grofse Theile die respectiven Brücken durchgehen. Kann es also bewiesen werden, dafs die Inductions-Ströme von der Rolle *R* keinen Einflufs auf den Ausschlag der Magnetnadel haben, wenn die Brücke sich vor der Rolle befindet, so gilt dieser Beweis auch für die Galvanometer-Rolle. Von den angestellten Beobachtungen mögen hier folgende angeführt werden, wobei noch zu bemerken ist, dafs der Widerstand in den Leitungsdrähten und im Funken im Verhältnifs zu dem in der Rolle und in dem ebengenannten Neusilberdrahte so grofs war, dafs man auf letzteren keine Rücksicht zu nehmen brauchte.

Versuch 1. Der Neusilberdraht in der Leitung zwischen *m* und *k*. Wenn die Maschine in Bewegung gesetzt war, erhielt man folgende Ausschläge:

	35,5 Scalentheile
	35,5
Mittel	35,5.

Versuch 2. Die Rolle *R* in der Leitung zwischen *m* und *k*, so dafs der Neusilberdraht die Brücke zu derselben bildete.

	Ausschläge:
	35,8
	37,6
Mittel	36,7.

Versuch 3. Um nachzusehen, ob irgend eine Veränderung in der Maschine vorgegangen, wurde der erste Versuch wiederholt.

	Ausschläge.
	34,3
	37,3
Mittel	35,8.

Wenn die Rolle *R* mit der Brücke versehen war, wurde also kein Zeichen von Induction bemerkt. War dagegen die Brücke fortgenommen, so wurde der Ausschlag um mehr als die Hälfte verringert.

Nachstehende Versuche wurden auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden angestellt, nachdem der Widerstand im Rheostat verdoppelt war.

Versuch 4. Der Neusilberdraht in der Leitung.

	Ausschläge:
	20,5
	21,5
	21,5
Mittel	21,2.

Versuch 5. *R* nebst dem Neusilberdrahte eingesetzt der letztere als Brücke zu der ersteren.

	Ausschläge:
	21,6
	20,5
Mittel	21,0.

Versuch 6. Derselbe Versuch wie No. 4.

	Ausschläge:
	22,8
	22,1
Mittel	22,4.

Diese Reihe gab also dasselbe Resultat wie die erste.

Um die Beschaffenheit der elektromotorischen Kraft der Disjunction zu untersuchen, wenn der Funken sich in verschiedenen, mehr oder weniger verdünnten Gasen, bildete, wurde ein Glas-Cylinder, 12 Centimeter lang und 7,0 Centimeter im Durchmesser, angewandt. An den beiden Enden des Cylinders konnten Deckel von Messing luftdicht festgeschroben werden. In der Mitte jedes Deckels war eine Stopfbüchse, durch welche eine runde Messingstange luftdicht hin und her geschoben werden konnte. Auf den innern Enden dieser Messingstangen wurden die Polstücke, die bei den Versuchen angewandt wurden, festgeschroben.

Die äufsern Enden waren mit Klemmschrauben zur Befestigung der Leitungsdrähte versehen, und die eine Stange war ihrer Länge nach in Millimeter getheilt, um den Abstand zwischen den Polen zu bestimmen. Die Messingstangen waren von den Deckeln und den Stopfbüchsen isolirt. Auf dem einen dieser Messingdeckel war eine, mit einem Hahn versehene Messingröhre festgeschroben, welche an dem andern Ende mit einem Schraubengewinde, das zu einer Luftpumpe pafste, versehen war. Die Röhre war rechtwinklich gebogen, so dafs der Glas-Cylinder bei den Versuchen eine horizontale Lage hatte.

Um mich zu überzeugen, ob die Brücke gehörigen Dienst leistete, wenn der Funken sich in verdünnter Luft bildete, wurde der Glas-Cylinder zwischen die Punkte *c* und *e* gesetzt, und die Luft bis zu einem Drucke von 15 Millimeter ausgepumpt. Der Funke bei *fg* bildete sich also nun in verdünnter Luft.

Versuch 7. Der Neusilberdraht in der Leitung.

	Ausschläge:
	15,7
	15,7
Mittel	15,7.

Versuch 8. *R* nebst dem Neusilberdrahte eingesetzt, der letztere als Brücke zu der ersteren.

	Ausschläge:
	13,8
	13,0
Mittel	13,4.

Versuch 9. Gleich mit No. 7.

	Ausschläge:
	12,0
	12,7
	15,5
Mittel	13,4.

Eine deutliche Wirkung der Inductions-Ströme konnte also nicht beobachtet werden, und dasselbe Verhältnifs fand

auch statt, wenn die Luft bis zu einem Drucke von 6 Millimeter ausgepumpt wurde. Bei allen nachfolgenden Versuchen blieb die Brücke auf derselben Stelle vor dem Galvanometer stehen. Die erhaltenen Ausschläge waren also unabhängig von den Inductions-Strömen der Galvanometer-Rolle. Wenn im Folgenden nichts anders angegeben wird, bestanden die Pole aus zwei gleich grofsen Messingkugeln.

2. Vergleichung zwischen trockner und mit Feuchtigkeit gesättigter atmosphärischer Luft.

Die Luft wurde auf die Weise getrocknet, dafs sie vor ihrem Eintritt in den Glascylinder langsam durch zwei Glasgefäfse, die mit von concentrirter Schwefelsäure durchdrungenen Bimsteinstücken gefüllt waren, und darauf durch eine mit Chlorcalcium angefüllte Röhre geleitet wurde. Gefeuchtet wurde die Luft dadurch, dafs sie eine längere Glasröhre, welche in Wasser getränkte Papierstücke enthielt, durchgehen mufste.

Versuch 10. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft im Glascylinder.

	Ausschläge:
	36,8
	37,3
	42,3
	40,3
Mittel	39,2.

Versuch 11. Trockne Luft.

	Ausschläge:
	49,7
	52,0
	53,0
Mittel	51,6.

Versuch 12. Gleich mit No. 10.

	Ausschläge:
	41,8
	44,3
	39,6
Mittel	41,9.

Unter etwas veränderten Verhältnissen gab eine andere Beobachtungsreihe folgende Resultate:

Versuch 13. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft.

	Ausschläge:
	35,8
	35,3
	38,3
Mittel	36,5.

Versuch 14. Trockne Luft.

	Ausschläge:
	44,5
	42,0
	42,0
Mittel	42,8.

Versuch 15. Gleich mit No. 13.

	Ausschläge:
	34,5
	34,0
	35,5
Mittel	34,7.

Der Ausschlag wird also in trockner Luft immer gröfser als in der, welche mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Auch wenn trockne Luft mit der Luft im Arbeitszimmer, die bei weitem nicht mit Feuchtigkeit gesättigt war, verglichen wurde, war der Ausschlag gröfser in der trocknen Luft. Bei einem Versuche hierüber erhielt man für die getrocknete Luft einen Ausschlag von 8, und für die nicht getrocknete einen Ausschlag von 6,1 Scalentheilen.

Es scheint nicht leicht zu seyn, die Ursachen vollständig darzulegen, warum man den gröfsern Ausschlag erhielt, wenn der Funken in trockner Luft gebildet wurde. Folgender Umstand dürfte jedoch hierbei in Betracht zu ziehen seyn. Für die Funkenbildung in trockner Luft ist es erforderlich, dafs die elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen gröfser ist, als wenn die Luft feucht ist. Vor der Funkenbildung wächst die elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen, bis

sie hinreichend grofs ist, um die Luftschicht zwischen ihnen zu durchbrechen. In feuchter Luft erscheint deshalb der Funke früher bei geringerer elektrischer Dichtigkeit. Dadurch wird die Zerreibung der Polflächen geringer, welches eine Verminderung der elektromotorischen Kraft der Disjunction zur Folge hat. Da das Leitungsvermögen des Funkens ohne Zweifel von der Menge der losgerissenen Metallpartikel abhängig ist, so wird auch dieses dadurch geringer. Wenn nun zu gleicher Zeit eine Verminderung der elektromotorischen Kraft und des Leitungsvermögens stattfindet, falls die Luft feucht ist, so mufs eine Abnahme in der Gröfse des Ausschlages daraus erfolgen. Das Verhältnifs mit verdünnten Gasen scheint für dieselbe Erklärungsart zu sprechen.

Versuch 16. Der Glascylinder wurde mit Kohlensäure gefüllt, ausgepumpt, und von neuem mehrere Male gefüllt, bis man sicher seyn konnte, dafs er keine Luft mehr enthielt. Die Kohlensäure, welche aus Marmor und Salzsäure bereitet wurde, und bei angestellter Probe erwies, dafs sie kaum merkbare Spuren von fremden Gasen enthielt, wurde vor ihrem Eintreten in den vorhin genannten Apparat getrocknet. Die Polkegel im Glascylinder mufsten nahe zusammengeschoben werden, weil der Funke sonst nicht überspringen wollte, da der Cylinder mit Kohlensäure angefüllt war. Diefs ist die Ursache, dafs die Ausschläge relativ klein wurden.

Mit Kohlensäure erhielt man nun folgende Ausschläge:

	16,3
	13,3
	15,3
	16,8
Mittel	15,4.

Versuch 17. Der Glascylinder war mit Luft gefüllt, (nicht getrockneter).

	Ausschläge:
	6,2
	6,2
	7,2
Mittel	6,5.

Versuch 18. Gleich mit No. 16.

Ausschläge:
17,0
15,5
14,0
Mittel 15,5.

Einige andere Beobachtungen gaben dasselbe Resultat, nämlich einen bedeutend gröfsern Ausschlag für Kohlensäure als für Luft.

Versuch 19. Der Glascylinder wurde mit Wasserstoff gefüllt, der vor dem Eintreten in den Cylinder getrocknet worden. Damit erhielt man folgende Ausschläge:

13,5
11,5
11,5
Mittel 12,2.

Versuch 20. Der Cylinder war mit Luft gefüllt.

Ausschläge:
6,0
5,5
5,7
Mittel 5,7.

Versuch 21. Gleich mit No. 19.

Ausschläge:
14,3
15,3
14,8
Mittel 14,8.

Auch mit Wasserstoff war der Ausschlag also bedeutend gröfser als mit Luft. War dagegen der Cylinder mit Leuchtgas gefüllt, so wurde der Ausschlag nur unbedeutend gröfser, als mit atmosphärischer Luft. Mit der ersteren Gasmischung erhielt man den Ausschlag 13,5 und mit der letzteren 11,9.

3. Um die Abhängigkeit des Disjunctionsstromes von der Dichtigkeit des Gases, worin der Funken gebildet wird,

zu erforschen, wurden Versuche mit atmosphärischer Luft, Kohlensäure und Leuchtgas angestellt. Die beiden erstgenannten waren getrocknet, das letztere dagegen nicht. Nur die erhaltenen Mittelzahlen mögen hier angeführt werden.

Der Druck im Glascylinder	1 Atm.	140mm	80mm	40mm	20mm	4mm
Ausschläge für atm. Luft	46,0	7,0	15,8	20,6	20,9	65,9
	42,7	6,5	13,7	—	—	56,1
		6,3	13,7			
			17,4			
Mittel:	44,4	6,6	15,2	20,6	20,9	61,0.

Wenn der Druck von 1 Atmosphäre bis 140mm vermindert wurde, nahm der Ausschlag von 44,4 bis 6,6 Scalentheilen ab, worauf er sich wieder erhöhte, bis er endlich für 4mm Druck gröfser wurde, als für 1 Amosphäre.

Die Versuche mit der getrockneten Kohlensäure führten zu einem analogen Resultate; der Ausschlag wurde am geringsten bei 140mm Druck, worauf er wieder anfing zuzunehmen.

Der Druck im Glascylinder	1 Atm.	140mm	80mm	40mm	20mm	7mm
Ausschläge für Kohlensäure	23,6	3,4	15,1	7,0	11,9	15
		5,0	19,9	8,7	16,5	
Mittel:	23,6	3,2	17,8	7,9	14,2	15,0.

Bei Leuchtgas zeigte sich ebenfalls ein Abnehmen im Ausschlage, wenn der Druck vermindert wurde, obgleich die Variationen hier nicht so grofs wurden wie bei den beiden vorhergehenden Gasen. Für diese Gasmischung erhielt man folgendes Resultat:

Der Druck im Glascylinder	1 Atm.	140mm	80mm	40mm	20mm	6mm
Ausschläge für Leuchtgas	40,1	28,6	23,8	—	21,8	41,9
	39,2	27,1	26,3	24,9	25,0	49,3
Mittel:	39,7	27,9	25,1	24,9	23,4	45,6.

Dafs die Ausschläge erst ab- und hernach wieder zunehmen, wenn der Druck vermindert wird, deutet darauf hin,

dafs der Ursachen zu diesen Variationen mehre sind. Die Gröfse der Ausschläge ist von der elektromotorischen Kraft, von dem Leitungsvermögen des Funkens und seiner Dauer abhängig. Dafs die elektromotorische Kraft mit dem Drucke abnimmt, folgt daraus, dafs die Abreibung der Polflächen geringer wird, je nachdem das Gas sich verdünnt, weil die elektrische Dichtigkeit der Polflächen, die für die Funkenbildung erforderlich ist, mit dem Drucke vermindert wird [1]). Wenn nun das Leitungsvermögen des Gases, wie wahrscheinlich ist, zunimmt, und die Dauer des Funkens wächst, wenn das Gas verdünnt wird, so enthält das gefundene Resultat, dafs die Ausschläge zuerst abnehmen und hernach wieder wachsen, eben nichts Unerklärliches. Es erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen, um mit Bestimmtheit entscheiden zu können, ob die angedeutete Erklärungsart annehmbar sey.

Im Zusammenhang hiermit wurden auch Versuche mit einigen »Geifsler'schen« Röhren gemacht, um nachzusehen, ob man den Disjunctionsstrom darin wahrnehmen könnte. Drei derselben, wovon eine, der Aufschrift nach, Sauerstoff, eine andere Wasserstoff, und die dritte Chlor enthielt, zeigten ganz deutliche Ausschläge; wogegen eine andere, die Kohlensäure enthielt, so wie eine ohne Aufschrift, keinen gültigen Beweis für das Daseyn eines Disjunctionsstromes gaben.

4. Bekanntlich bringt der galvanische Strom in Volta's Lichtbogen eine stärkere Abreibung des positiven als des negativen Poles zu Stande. Wenn man zwei gleiche Pol-

1) In einem frühern Aufsatze habe ich ohne experimentale Beweise angenommen, dafs der elektrische Funke keiner bemerkbaren Veränderung unterworfen sey, wenn ein galvanischer Strom in der einen oder andern Richtung hindurchgeht, und auf diese Annahme habe ich eine Methode gegründet, die elektromotorische Kraft der Disjunction direct zu messen. Diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen. Der Funke erleidet eine bedeutende Veränderung durch den Durchgang des galvanischen Stromes, so dafs die erhaltenen Bestimmungen nur für den Fall, dafs ein galvanischer Strom den Funken durchläuft, als gültig angesehen werden können.

flächen zwischen denen die Entladung aus der Elektrophormaschine eine Zeit lang stattgefunden, genau betrachtet, so ist es leicht, die positive Polfläche von der negativen zu unterscheiden, weil die erstere mehr verändert erscheint, als die letztere. Die positive Elektricität ist also bei der Zerreibung am wirksamsten. Da die positive Elektricität leicht aus einer scharfen Spitze ausströmt, ohne dabei eine stärkere Zerreibung zu verursachen, so mufs hieraus folgen, dafs, wenn der eine Pol aus einer Spitze und der andere aus einer Planscheibe besteht, winkelrecht gegen die Entladungsrichtung gestellt, die Zerreibung am stärksten wird, wenn der positive Strom von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn die Entladung durch den Funken von der Scheibe zur Spitze geht, ist es also zu erwarten, dafs der Disjunctionsstrom stärker werden müsse, theils, weil die elektromotorische Kraft der Disjunction mit der Abreibung wächst, theils auch, weil die Menge der von den Polen losgerissenen Partikel gröfser, und deshalb das Leitungsvermögen des Funkens besser ist.

Um die Richtigkeit des hier Gesagten zu prüfen, wurde auf der einen der beiden Metallstangen des Glascylinders eine runde Messingscheibe, 2,7^{mm} im Diameter, befestigt, und auf dem Ende der andern Stange eine konisch scharf geformte Spitze von Messing geschroben. Die Versuche wurden in einem mit Luft gefülltem Raume ausgeführt.

Versuch 22.

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	28,9	36,6	27,4
	27,9	34,1	25,9
	27,4	31,9	24,6
	24,0	34,1	25,4
Mittel:	27,1	34,2	25,8.

Versuch 23. Darnach wurden folgende Beobachtungen angestellt, nachdem die Maschine etwas verändert, und die Leitungen umgewechselt waren, so dafs die Ausschläge nach der entgegengesetzten Seite erfolgen mufsten:

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	35,4	47,3	36,5
	34,7	46,3	36,7
	34,0	44,3	35,7
		42,0	36,2
Mittel:	34,7	45,0	36,3.

Versuch 24. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und an ihrer Stelle eine 3 Centim. lange Glasröhre, welche ein Platindraht von einem Millimeter im Durchmesser dicht umschlofs, festgeschroben. Der Draht reichte gerade bis zu der Endfläche der Glasröhre. Hiermit wurden drei Versuchsreihen angestellt, wobei die Länge des Funkens 1, 2 und 3^{mm} war. Es ist hinreichend, hier nur die letzten Mittelzahlen anzuführen.

	Länge des Funkens.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	1^{mm}	12,0	8,1
	2^{mm}	26,2	19,2
	3^{mm}	47,5	37,6.

Aus den Versuchen 22 bis 24 geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Disjunctionsströme am stärksten werden, wenn die positive elektrische Entladung von der Scheibe zur Spitze geht. Wie gesagt, ist die Ursache die, dafs in diesem Falle die Zerreibung der Polflächen am stärksten ist. Es ist klar, dafs der Unterschied zwischen den beiden Disjunctionsströmen geringer werden mufs, wenn man statt einer Scheibe von Messing eine ähnliche von einem andern Metalle anwendet, welches leichter zu zerreiben ist, so dafs die mechanische Arbeit, welche die Entladung verrichtet, um die Zerreibung zu bewerkstelligen, unbedeutender wird. Wenn man statt der Messingscheibe eine Quecksilberfläche anwendet, so besteht die mechanische Arbeit, welche die Entladung in den Funken verrichtet, gröfstentheils darin, den Quecksilberpartikeln ihre Geschwindigkeit bei der Trennung von der Fläche zu geben. Um dieses zu untersuchen, wurden folgende Versuchsreihen angestellt.

Versuch 25. Die vorhin benutzte konische Messingspitze wurde vertical über eine Porcellanschale, welche mit Quecksilber gefüllt war, gestellt. Das Quecksilber war durch einen Leitungsdraht mit dem Punkte *e* und die Spitze mit dem Punkte *c* verbunden. (Siehe die Figur S. 354). Hieraus ergaben sich folgende Resultate:

	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv
Ausschläge im Mittel:	37,2	43,0	40,1.

Hier war also der Ausschlag gröfser, wenn das Quecksilber negativ war; bei den vorhergehenden Versuchen war das Verhältnifs umgekehrt. Die elektromotorische Kraft der Disjunction mufs also bei der Funkenbildung zwischen Quecksilberpolen geringer seyn, als zwischen Polen von Messing. Dieses wird durch nachfolgende zwei Versuchsreihen bestätigt.

Versuch 26. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und eine Messingkugel, 17^{mm} im Durchmesser, eingesetzt, die, wie besondere Versuche zeigten, ungefähr gleich mit einer Scheibe von oben genannter Gröfse wirkte. Hierbei erhielt man in zwei von einander unabhängigen Beobachtungsreihen:

	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ
Ausschläge	51,8	35,9	51,9
im Mittel:	28,4	16,9	29,2.

Folglich wurden die Ausschläge bedeutend geringer, wenn der positive Entladungsstrom durch den Funken von der Quecksilberfläche zu der Messingkugel ging.

Gegen oben stehende Versuche könnte man die Bemerkung machen, dafs die Quecksilberfläche nicht ihre ebene Form beibehält, während der Funken überspringt, sondern sich in Form einer Spitze gegen den gegenüberstehenden Pol erhebt. Der geringere Ausschlag, wenn die positive Entladung von der Quecksilberfläche zur Kugel geht, würde also unter dieser Voraussetzung dadurch verursacht werden,

dafs die Entladung von der Spitze zur Kugel ginge. Aber eine solche Erhöhung der Quecksilberfläche konnte nicht wahrgenommen werden. Uebrigens würde der Ausschlag, wenn man auch annähme, dafs sich sogar eine Spitze von derselben Ausdehnung wie die Messingspitze bildete, nicht so geringe werden können, wie er sich erwies, falls die Entladung von dem Quecksilber zur Kugel ging, wenn man nicht zugleich auch annähme, dafs das Quecksilber selbst dazu mitwirke, den Ausschlag geringer zu machen. Diese Versuche zeigen nur, dafs die elektromotorische Kraft der Disjunction zwischen Quecksilberpolen geringer ist als zwischen Polen von Messing; aber das wirkliche Verhältnifs zwischen diesen Kräften kann durch dieselben nicht gefunden werden. Um das Verhältnifs, wenn beide Pole aus Quecksilber bestehen, zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Zwei mit Hähnen und Ablaufsröhren im Boden versehene Glasgefäfse wurden mit Quecksilber gefüllt und so neben einander gestellt, dafs wenn die Hähne geöffnet wurden, die herausfliefsenden Quecksilberstrahlen so nahe an einander kamen, dafs ein Funke zwischen ihnen überspringen konnte. Das Quecksilber wurde in zwei abgeschiedenen Räumen eines darunter stehenden Glasgefäfses aufgefangen. Wenn das eine Gefäfs mittelst eines Leitungsdrahtes mit dem Punkte *c* und das andere mit dem Punkte *e* verbunden war, erhielt man, sobald die Maschine in Bewegung kam, so deutliche Ausschläge, dafs über die elektromotorische Eigenschaft des Quecksilbers in fraglicher Hinsicht kein Zweifel obwalten konnte.

Dieselben Versuche wurden wiederholt, nachdem die Glasgefäfse statt des Quecksilbers mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt waren. Obgleich ein schwacher Funken, der sehr gut im Dunkeln sichtbar war, zwischen den beiden Wasserstrahlen übersprang, wurden doch keine deutlichen Ausschläge, welche dem Disjunctionsstrome zugeschrieben werden konnten, bemerkt. Ungeachtet dieses negativen Resultates zweifle ich doch nicht daran, dafs das Wasser in

dieser Hinsicht elektromotorisch ist, obgleich die Mittel, die mir zu Gebote standen, nicht zweckmäſsig waren, um dieses zu zeigen.

5. In einem früheren Aufsatze habe ich bewiesen, daſs, wenn die Inductionsströme, welche durch Elektro-Induction entstehen, Gelegenheit bekommen, einen elektrischen Entladungsfunken zu durchlaufen, diejenigen Ströme, welche den Funken in derselben Richtung wie der Entladungsstrom zu durchlaufen suchen, denselben am leichtesten zu durchdringen vermögen. Der Funke leistet also den Dienst eines elektrischen Ventils; von den beiden in entgegengesetzter Richtung gehenden Inductionsströmen wird derjenige in gröſster Proportion durchgelassen, der in gleicher Richtung mit der elektrischen Entladung geht. Daſs auch der andere Strom einigermaaſsen vorwärts kommt, kann man schon an dem Aussehen des Funkens wahrnehmen. Wenn die Inductionsrolle in die Leitung zwischen e und g gesetzt ist (siehe Figur S. 354), so wird der Funke matter, und kann nicht in gleich weitem Abstande zwischen den Kugeln durchschlagen, als wenn die Rolle entfernt ist; ein Beweis dafür, daſs der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, und in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, wirklich den Funken zum Theil durchströmt. In diesem Falle wird also die Intensität des Funkens durch die Induction vermindert; seine Intensitätscurve wird gleichsam ausgeplattet. Wenn dagegen die Inductionsrolle ihren Platz zwischen e und h hat, wächst die Intensität des Funkens in Folge dessen, daſs der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, nun denselben in gleicher Richtung mit der Entladung durchgeht; der Funke hat eine gröſsere Schlagweite, als wenn die Rolle entfernt ist, seine Intensität ist gewachsen. Nun könnte man möglicherweise behaupten, daſs die Ursache, weshalb der Ausschlag des Disjunctionsstromes durch die Einsetzung der Inductionsrolle zwischen e und g oder zwischen e und k vermindert wird, nicht daher komme, daſs derjenige Inductionsstrom, welcher gleiche Richtung mit der Entladung hat, den Funken in

gröſster Proportion durchläuft, sondern daſs dieselbe darin zu suchen sey, daſs die Intensitätscurve des Funkens eine Formveränderung erleidet, obgleich beide Inductionsströme gleich leicht dabei vorwärts kommen. Daſs das Verhältniſs so nicht seyn kann, ist leicht auf folgende Weise einzusehen:

Wir nehmen für einen Augenblick an, daſs beide Inductionsströme in vollkommen gleicher Proportion den Funken durchlaufen; dann sind auch die durchgangenen Elektricitätsmengen vollkommen gleich, die Inductionsrolle mag entfernt seyn, oder sich in der Leitung befinden. Also ist es ausschlieſslich die Veränderung in der Intensitätscurve des Funkens, wenn die Inductionsrolle zwischen *e* und *g* oder zwischen *e* und *k* eingesetzt ist, welche die Verminderung im Ausschlage des Disjunctionsstromes verursacht. Aber nun ist zu bemerken, daſs die Intensität des Funkens wächst, wenn die Inductionsrolle zwischen *e* und *k* eingesetzt ist, wogegen dieselbe abnimmt, wenn die Rolle ihren Platz zwischen *e* und *g* hat. Zwei durchaus entgegengesetzte Veränderungen in der Intensität würden also beide dieselbe Wirkung verursachen, nämlich eine Verminderung im Ausschlage des Disjunctionsstromes. Dieses ist nur dadurch möglich, daſs der Ausschlag, den der Disjunctionsstrom verursacht, wenn keine Induction stattfindet, ein wirkliches Maximum wäre, so daſs eine Veränderung in der Form des Funkens auf der einen oder andern Seite den Ausschlag nicht vergröſsern könnte. Daſs dieser Ausschlag jedoch kein Maximum ist, folgt daraus, daſs die Einsetzung der Inductionsrolle unter allen Verhältnissen den Ausschlag vermindert; der Abstand zwischen den Kugeln mag kürzer oder länger seyn, vor dem Galvanometer mag sich eine Brücke befinden oder nicht, die Ladungsflaschen mögen gröſsere oder geringere Belegungen haben, so wie noch andere Umstände stattfinden, worauf die Form der Intensitätscurve des Funkens beruht. Hieraus folgt also, daſs die beiden Inductionsströme nicht in gleicher Proportion den Funken durchlaufen können.

Aber man würde statt dessen sagen können, es sind

nicht diejenigen Inductionsströme, die den Funken in gleicher Richtung mit der Entladung durchdringen, welche am leichtesten und in gröfster Proportion vorwärts kommen, sondern diefs ist der Fall mit den Strömen, die in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung und folglich in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstrome gehen. Diese letzteren addiren sich freilich zu dem Disjunctionsstrome und bewirken dadurch eine Verstärkung des Ausschlages, aber sie bringen anderseits eine so bedeutende Verminderung in der Zerreibung der Pole hervor, dafs der Ausschlag im Ganzen dadurch abnimmt. Man kann mehrere Beweise für die Ungereimtheit dieser Behauptung anführen. Am leichtesten wird jedoch diese Sache durch folgende Versuche abgemacht.

Wir nehmen für den Augenblick an, dafs derjenige Inductionsstrom, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung oder in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstrome geht, am leichtesten den Funken durchdringe, und auf die ebengenannte Weise die beobachtete Verminderung im Ausschlage bewerkstellige. Man kann, um eine bessere Einsicht in dieses Verhältnifs zu gewinnen, sich die Sache auf folgende Art vorstellen. Der genannte Inductionsstrom verursacht eine Zerreibung der Polflächen, und diefs giebt die Veranlassung zu einem Disjunctionsstrom, der in entgegengesetzter Richtung gegen den ersteren Disjunctionsstrom geht, und deshalb den Ausschlag der Magnetnadel vermindert. Nun wissen wir aus den Versuchen 22 bis 24, dafs man, wenn das Ventil eine solche Lage hat, dafs der Entladungsstrom, welcher die Zerreibung verursacht, von der Scheibe zur Spitze geht, den gröfsten Disjunctionsstrom erhält. Hieraus folgt, dafs man die gröfste Verminderung im Ausschlage erhalten mufs, wenn der in Frage stehende Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze, oder, was dasselbe ist, wenn der elektrische Entladungsstrom von der Spitze zur Scheibe geht. Nachstehende Versuche zeigen indessen, dafs die Sache sich ganz entgegengesetzt verhält, weshalb die gedachte Annahme, dafs derjenige Inductions-

strom, der in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, den Funken am leichtesten durchdringt, nicht richtig seyn kann. Bei diesen Versuchen war die vorhin erwähnte Messingscheibe auf der einen Stange des Glascylinders befestigt, und der mit einer Glasröhre umgebene Platindraht wurde auf die andere Stange festgeschroben. Der Luftdruck im Glascylinder war 1 Atmosphäre.

Versuch 27. Zuerst wurde das Ventil so gewandt, dafs der positive Entladungsstrom der Maschine von dem Drahte zur Scheibe ging. Hierbei erhielt man:

	Ohne Inductionsrolle	Rolle zwischen *e* und *k*	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel:	37,1	6,2	37,6.

Darauf wurde das Ventil umgewandt, so dafs der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging:

Ausschläge im Mittel:	47,4	8,5	46,2.

Im ersteren Falle verursacht die Induction also eine Verminderung im Ausschlage von $31,2 = \left(\frac{37,1 + 37,6}{2} - 6,2\right)$ und im letzteren von 38,3 Scalentheilen. Folglich wurde die Verringerung des Ausschlages im ersteren Falle nicht gröfser, sondern geringer als im letzteren.

Versuch 28. Dieser Versuch war dem vorhergehenden ganz gleich, nur mit dem Unterschiede, dafs die Inductionsrolle in der Brücke zwischen *e* und *g* eingesetzt war. Der Entladungsstrom der Maschine ging zuerst von dem Draht zur Scheibe.

	Ohne Rolle	Rolle zwischen *e* und *g*	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel:	38,4	5,9	38,7.

Das Ventil umgewandt, so dafs der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging.

Ausschläge im Mittel:	45,0	5,1	48,6.

Dieser letzte Versuch bestätigt also den vorhergehenden. Es kann deshalb nicht der gegen die Entladung in entgegengesetzter Richtung gehende Inductionsstrom seyn, der den Funken am leichtesten durchläuft, sondern es mufs der andere seyn.

Nachdem man nun zur Gewifsheit darüber gekommen, dafs der Inductionsstrom, welcher gleiche Richtung mit der Entladung hat, den Funken am leichtesten durchgeht, so kann man aus vorhergehenden Versuchen einen anderen Schlufssatz ziehen. Sie zeigen nämlich, dafs die Verminderung im Ausschlag der Magnetnadel, die der Inductionsstrom verursacht, gröfser ist, wenn derselbe Strom den Funken von der Scheibe zur Spitze durchläuft, als wenn er entgegengesetzt geht. Ein Inductionsstrom, der einen Funken durchdringt, geht also am leichtesten hindurch, wenn er von der Scheibe zur Spitze gehen kann. Dieses Resultat, welches für den Fall gilt, dafs der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum überspringt, ist im Grunde dasselbe, welches Hr. Prof. Riefs für den Funken in verdünnter Luft schon gefunden hat.

6. Wir gehen nun zu dem Fall über, dafs der elektrische Entladungsschlag eine Spirale durchläuft, und dabei in einer naheliegenden Spirale (Inductionsspirale) Induction hervorbringt. Wenn die letztere Spirale mit einem Galvanometer verbunden ist, und dessen Enden metallisch mit einander verbunden sind, so erhält man keinen Ausschlag, weil die beiden Inductionsströme gleich grofs sind, und in entgegengesetzter Richtung gehen. Wenn dagegen die Spirale so weit geöffnet ist, dafs Funkenbildung stattfindet, so macht die Magnetnadel einen Ausschlag, welcher angiebt, dafs der bestimmende Strom in derselben Richtung wie der Entladungsstrom geht. Wenn der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum gebildet wird, so gilt dieses unter gewöhnlichen Verhältnissen, welch eine Form die Pole auch haben. Eigentlich hat man nun nicht weniger als vier Ströme, nämlich zwei Inductionsströme und zwei Disjunctionsströme. Ist das Galvanometer in die Leitung eingesetzt, und nicht

mit einer passenden Brücke versehen, so wird das Stromsystem noch zusammengesetzter. Die beiden Inductionsströme haben gleiche elektromotorische Kraft, und wenn der Funke gleichen Widerstand auf die beiden Ströme ausübte, würde ihre Wirkung auf das Galvanometer Null werden. Was dagegen die Disjunctionssströme betrifft, so können ihre elektromotorischen Kräfte keineswegs gleich seyn. Der *erste* Inductionsstrom, oder der, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, mufs eine dichte Luftschicht durchbrechen, und da dieses nicht ohne eine bedeutendere Tension der Elektricität geschehen kann, entsteht dadurch eine kräftige Abreibung der Polflächen. Der *zweite* Inductionsstrom, oder der, welcher in gleicher Richtung mit der Entladung geht, folgt augenblicklich auf den ersten, trifft deshalb im Funken eine schon verdünnte Luft, und die Abreibung wird geringer. Der *erste* Inductionsstrom mufs deshalb den stärksten Disjunctionsstrom hervorbringen. Dieser letztere Strom, welcher in gleicher Richtung mit dem *zweiten* Inductionsstrom geht, verursacht den Ausschlag der Magnetnadel. Man braucht die Fähigkeit des *ersten* Inductionsstromes, den stärksten Disjunctionsstrom hervorzubringen, nicht irgend einer besonderen Eigenschaft desselben zuzuschreiben, da sie hinreichend dadurch erklärt wird, dafs mit diesem Strome die Funkenbildung anfängt. Wenn die Pole in einem abgeschlossenen Raume befindlich sind, woraus die Luft ausgepumpt werden kann, so nimmt die elektromotorische Kraft der Disjunction in demselben Maafse ab, wie die Luft verdünnt wird. Zuletzt beginnt die elektromotorische Kraft der Induction, welche nicht von der Dichtigkeit der vom Funken durchdrungenen Luftschicht abhängig ist, gröfser als die erstern zu werden, und dann sind es hauptsächlich die Inductionsströme, worauf der Ausschlag der Magnetnadel beruht.

Hr. Prof. Riefs [1]) hat mit dem von ihm construirten elektrischen Ventile gezeigt, dafs, wenn dieses in eine In-

1) Abhandlungen über die Lehre von der Reibungs-Elektricität, Berlin 1867, S. 316. Pogg. Ann. Bd. 120, S. 513.

ductionsbahn eingeschaltet ist, folgende Verhältnisse stattfinden, sobald die Dichtigkeit der Luft und die Lage des Ventils verändert werden: Wenn der Funke unter dem Druck einer Atmosphäre gebildet wird, so erhält man an einem in die Inductionsleitung gebrachten Galvanometer einen Ausschlag in derselben Richtung wie die, welche mit dem *zweiten* Inductionsstrome erhalten werden würde. Es ist hierbei, was die *Richtung* des Ausschlages betrifft, gleichgültig, ob der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze oder umgekehrt geht. Wenn der genannte Strom von der Scheibe zur Spitze geht, und die Luft aus dem Ventil allmählig ausgepumpt wird, so zeigen sich die Ausschläge der Magnetnadel immer nach derselben Seite, aber ihre Gröfse nimmt zuerst allmählig ab, um hernach bei fortgesetzter Veränderung wieder zuzunehmen. Wenn dagegen das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Spitze zur Scheibe geht, so nimmt der Ausschlag bei der Verdünnung geschwinder ab, und geht darnach zu einem Ausschlage nach der entgegengesetzten Seite über, welcher wächst, wenn die Verdünnung vergröfsert wird.

Diese Umstände haben *vor* der Entdeckung der Disjunctionsströme wohl nicht genügend erklärt werden können. Nun aber ergiebt sich diese Erklärung von selbst. Der erhaltene Ausschlag, wenn das Ventil mit Luft gefüllt ist, rührt nicht, wie man bisher angenommen, von dem *zweiten* Inductionsstrom her, sondern von dem Disjunctionsstrom, der durch den *ersten* Inductionsstrom verursacht wird. Wird die Luft verdünnt, so wird der Disjunctionsstrom schwächer, und die Inductionsströme beginnen sich mehr und mehr geltend zu machen; zuletzt bestimmen diese die Richtung des Ausschlages. Nun wissen wir durch die Resultate der Versuche 27 bis 28, dafs der Inductionsstrom den Funken am leichtesten zu durchdringen vermag, wenn er von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn daher das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze geht, so mufs die Richtung des Ausschlages sich unverändert beibehalten, wenn die Luft allmählich ausge-

pumpt wird. Aber der Ausschlag wird nicht die ganze Zeit durch denselben Strom verursacht; in dem luftvollen Raum ist es der Disjunctionsstrom, und in dem mit verdünnter Luft der *zweite* Inductionsstrom, welcher die Richtung des Ausschlages hauptsächlich bestimmt. Wenn dagegen das Ventil so gewandt ist, dafs der erste Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze geht, so bekommt dieser Strom die Oberhand und bestimmt die Richtung des Ausschlages, wenn die Luft verdünnt ist. In diesem Falle mufs also der Ausschlag die Richtung ändern, wenn die Luft allmählich verdünnt wird. In dem luftvollen Raum hat der Disjunctionsstrom die Oberhand; in dem mit verdünnter Luft ist dagegen der *erste* Inductionsstrom der stärkere.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen haben wir ein einfaches Mittel erhalten, um experimentell beweisen zu können, ob ein gegebener Ausschlag der Magnetnadel durch einen Disjunctions- oder Inductionsstrom verursacht wird. Die Versuche 22 bis 24 zeigen nämlich, dafs, wenn sich der Funke zwischen Scheibe und Spitze bildet, der Disjunctionsstrom am stärksten wird, wenn die Entladung von Scheibe zu Spitze, oder was dasselbe ist, wenn der Disjunctionsstrom von Spitze zu Scheibe geht. Die Versuche 27 und 28 haben dagegen dargelegt, dafs, wenn ein Inductionsstrom einen Ausschlag verursacht, dieser am gröfsten wird, wenn der Inductionsstrom von Scheibe zu Spitze geht. Wenn also der Strom, der den Ausschlag verursacht, zuerst von Scheibe zu Spitze geht, und man darnach beim Umwenden des Ventils einen gröfsern Ausschlag erhält, so hat man es mit einem Disjunctionsstrom zu thun; wenn aber der Ausschlag beim Umwenden des Ventils geringer wird, so ist ein Inductionsstrom die Ursache desselben. Dieses gilt ohne Ausnahme, wenn der Ausschlag entweder nur durch einen Disjunctionsstrom oder durch einen Inductionsstrom verursacht wird. Wenn diese beiden Ströme zu gleicher Zeit und in gleichem Maafse wirken, so kann jedoch diese Regel, wie leicht einzusehen ist, unter gewissen Verhältnissen misleitend werden.

Hr. Riefs hat schon gefunden, dafs man, wenn das Ven-

til luftvoll war, den gröfsten Ausschlag erhält, wenn der *zweite* Inductionsstrom, welcher nach seiner Vermuthung die Richtung des Ausschlages bestimmt, von Spitze zu Scheibe ging. Wie wir gesehen haben, ist dieses jedoch ein Beweis dafür, dafs es ein Disjunctionsstrom war, der den Ausschlag verursachte.

Nachfolgende Versuchsreihen bestätigen diese Beobachtung und beweisen von neuem, dafs der Ausschlag in vorliegendem Falle durch einen Disjunctionsstrom verursacht wurde. Der Ausdruck »die Scheibe positiv« bedeutet, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze ging, und der Ausdruck »die Scheibe negativ«, bezeichnet das Gegentheil.

Versuch 29.

	Scheibe positiv	Scheibe negativ	Scheibe positiv
Ausschläge im Mittel:	19,6	30,8	22,8.
Versuch 30.			
	12,3	19,2	12,2.

Hierdurch ist die Eigenthümlichkeit erklärt, dafs bei der Stellung des Ventils, welche den geringsten Ausschlag in einem mit Luft gefüllten Raum giebt, der Ausschlag sich unverändert nach derselben Seite hin erhält, wenn die Luft im Ventil verdünnt wird.

Bei einer oberflächlichen Betrachtung kann es widersinnig erscheinen, dafs der Disjunctionsstrom eine vielfach stärkere Einwirkung auf die Magnetnadel haben kann als der Entladungsstrom, wodurch er verursacht wird. Man sollte glauben können, dafs die directe Einwirkung des Entladungsstromes auf die Magnetnadel eben so grofs seyn müsse, als wenn dieser Strom erst einen Disjunctionsstrom hervorgerufen, welcher späterhin magnetische Wirkung ausübt. Es ist jedoch leicht einzusehen, dafs diese Widersinnigkeit nur scheinbar ist. Dafs die Elektricität in einer Bewegung besteht, ist keinem Zweifel unterworfen; aber diefs setzt voraus, dafs etwas da seyn mufs, welches sich bewegt, es mögen nun die kleinsten Theile des Körpers, der Aether, oder

irgend eine andere Materie seyn. Nennt man nun die Masse, welche bei der elektrischen Entladung in Bewegung gesetzt wird, M, und deren Geschwindigkeit V, so ist MV^2 die lebendige Kraft beim Entladungsschlage. Wenn m auf gleiche Weise die Masse bezeichnet, welche im Disjunctionsstrome in Bewegung ist, und v deren Geschwindigkeit, so ist mv^2 die lebendige Kraft des Disjunctionsstromes. Diese letztere Quantität kann nicht gröfser als die erstere seyn, wohl aber geringer, weil niemals die ganze lebendige Kraft des Entladungsschlages auf den Disjunctionsstrom übergeht. Wäre nun der Ausschlag der Magnetnadel mit der lebendigen Kraft des einwirkenden Stromes proportional, so könnte der Ausschlag, den der Disjunctionsstrom verursacht, unmöglich gröfser werden als der, den der Entladungsstrom direct hervorbringen konnte; aber die Einwirkung auf die Magnetnadel ist nicht der lebendigen Kraft, sondern der Stromstärke proportional, das heifst, proportional mv, und diese Quantität kann sehr gut vielfach gröfser als MV seyn, obgleich mv^2 immer geringer oder höchstens gleich grofs mit MV^2 ist. Wenn zum Beispiel $M = 1$ und $V = 100$, so ist $MV^2 = 10000$; ist $m = 10000$ und $v = 1$, so $MV^2 = mv^2$, aber $mv = 100\,MV$. In dem elektrischen Schlage ist die sich bewegende Masse unbedeutend, aber ihre Geschwindigkeit ist grofs; im Disjunctionsstrome hingegen ist dieses Verhältnifs umgekehrt. Durch die mechanische Arbeit, welche der Entladungsstrom im Funken verrichtet, geht eine dieser Bewegungsformen in die andere über.

Schliefslich will ich noch bemerken, dafs es nach meiner Ansicht wünschenswerth wäre, wenn die elektrischen Untersuchungen, die *vor* der Entdeckung des elektrischen Disjunctionsstromes angestellt wurden, und wobei elektrische Funken und eine geschlossene Leitung um dieselben vorkommen, einer Revision unterworfen würden. Wie zuverlässig auch die Beobachtungen seyn mögen, so können doch die Deutungen derselben schwerlich richtig oder vollständig seyn, da diese Art von Elektricitäts-Entwicklung vorher nicht bekannt gewesen ist.

II. *Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg.*

(Zweite Abhandlung.)

Es sind nun fast zwanzig Jahre verflossen, seit ich meine Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Turmaline bekannt machte [1]). Ich hegte damals den Wunsch, ein Problem der Mineralchemie zu lösen, welches bis dahin kaum in Angriff genommnn war, und sah sehr bald, dafs nur eine umfassende Arbeit zu dem gewünschten Ziel führen könnte. Die Analysen von dreifsig verschiedenen Turmalinen liefsen hoffen, dafs die Fehler bei der Untersuchung im Gesammtresultat sich ausgleichen würden, und eine Berechnung der empirisch gefundenen Zahlen die Natur dieses krystallographisch, chemisch und geognostisch gleich wichtigen und interessanten Minerals enthüllen werde.

Diese Hoffnung erfüllte sich indefs nicht. Rechnete man die Borsäure zur Kieselsäure, wie es zu jener Zeit als das angemessenste erschien, und verglich den Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der beiden Säuren, so ergaben sich nicht weniger als *fünf* verschiedene Verhältnisse, nämlich:

1 : 3 : 5 = Magnesia-Turmalin.
1 : 4 : 6 = Magnesia-Eisen-T.
1 : 6 : 8 = Eisen-T.
1 : 9 : 12 = Eisen-Mangan-T.
1 : 12 : 15 = Mangan-T.

Diese fünf Abtheilungen erschienen nicht allein durch ihren chemischen Bestand, sondern auch durch ihre physikalischen Eigenschaften begründet, denn sie entsprachen den braunen, den dunklen, den schwarzen, den blauen und grünen und den rothen Turmalinen.

Die auf jene Verhältnisse basirten Formeln, wonach die drei ersten Abtheilungen als Singulo- und Bisilikate, die

1) Diese Ann. Bd. 80, S. 449 und Bd. 81, S. 1.

beiden letzten als Singulo- und Trisilikate erschienen, haben heute keinen Werth mehr.

Niemand hat mehr als ich selbst die Mängel meiner Arbeit gefühlt; sie sind in derselben schon angedeutet, und betreffen insbesondere das Verhalten der T. in der Hitze, die Oxydationsstufen des Eisens und die wahre Menge der Borsäure. Nur durch eine nähere Prüfung und Feststellung dieser Punkte durfte man erwarten, zu einem genügenderen Resultat zu gelangen, und die Fortschritte der Analyse seit jener Zeit konnten bei einer Revision der ganzen Arbeit nicht ohne Nutzen seyn.

1. Alle Turmaline verlieren in starker Glühhitze 2 bis 3½ Proc. am Gewicht und nehmen dabei ein ganz anderes Ansehen an. Ich hatte gezeigt, dafs sie *Fluor* enthalten, und dafs beim Glühen Fluorkiesel entweicht. Deshalb setzte ich voraus, dieser Glühverlust entspreche (wie beim Topas) dem Fluorgehalt des Minerals. Seitdem wir aber wissen, dafs die den T. so nahe stehenden Glimmer in der Glühhitze *Wasser* liefern, mufste diefs auch beim T. untersucht werden. Und da eine directe Wasserbestimmung unausführbar ist, mufste das Fluor direct bestimmt werden. Ich will hier vorweg bemerken, dafs auf Grund dieser Bestimmungen und directer Prüfung die Anwesenheit *chemisch gebundenen Wassers* in allen T. eine feststehende Thatsache ist [1]).

2. *Die Oxydationsstufen des Eisens* in den eisenhaltigen T., welche die Mehrzahl, d. h. die gewöhnlicheren, ausmachen. Ich schmolz das Pulver mit Borax, löste das Glas in Chlorwasserstoffsäure auf, und wandte bei einer früheren Arbeit das von H. Rose empfohlene Goldchlorid zur Oxydulbestimmung an. Schon damals sah ich, dafs dieses Reagens mangelhaft ist, später überzeugte ich mich direct von seiner Unzuverlässigkeit [2]), und da inzwischen die volumetrische Bestimmung von FeO sich Eingang verschafft hatte, so war

1) Die Turmaline enthalten *kein Fluor* und *keine Spur Wasser*. So behauptete Hermann (J. f. pr. Chem. Bd. 35).

2) Diese Ann. Bd. 104, S. 505.

die Aufgabe, die T. von neuem hinsichtlich der Mengen FeO und FeO^3 zu prüfen, die sie bei der Analyse geben.

Wenn nun gleich in dem verflossenen langen Zeitraum Niemand versucht hat, die Analyse der T. wieder aufzunehmen, so ist doch *dieser* Punkt durch A. Mitscherlich näher geprüft worden [1]). Er erhitzte das Pulver mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr und bestimmte die Eisenoxyde volumetrisch. Er fand, dafs *nur Eisenoxydul* vorhanden ist, wenigstens in den 6 Abänderungen die er untersucht hat. Auch hier sey im Voraus bemerkt, dafs diese Thatsache allgemeine Gültigkeit hat.

3. *Die Bestimmung der Borsäure.* Beim Mangel einer directen Bestimmungsmethode hatte ich sie damals aus dem Verlust berechnet. Nach dem vorstehend Bemerkten ist klar, dafs das Resultat der Wahrheit nicht entsprechen konnte. Es war daher wünschenswerth, sie in der Form von $KBFl^4$ direct zu bestimmen.

Mithin war das von mir mit grofsem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnene Material nicht genügend, die Frage über die Constitution der T. zu lösen, und die darauf gegründeten Rechnungsversuche von Naumann, A. Mitscherlich und Kenngott können darum jetzt nicht weiter in Betracht kommen.

Eine faktische Revision meiner früheren Arbeit datirt schon seit Jahren. Einzelne neue Abänderungen wurden aufserdem untersucht. Aber erst in der letzten Zeit habe ich den Gegenstand im Zusammenhang verfolgt, die drei zuvor bezeichneten Punkte festzustellen versucht, und auch ältere Analysen, die dessen bedürftig scheinen, mehrfach wiederholt.

Verhalten der Turmaline in der Glühhitze.

Die verschiedensten Turmaline erfahren, wenn man sie stark erhitzt, keinen oder nur einen höchst geringen Verlust. Steigert man die T. jedoch zum lebhaften Glühen, so zeigt

1) Beiträge zur analytischen Chemie S. 45.

sich nach dem Abkühlen und Wägen, dafs sie 2 bis 3,5 Proc., zuweilen noch etwas mehr verloren haben. Ist die Hitze stark genug, so ist die Substanz im Ansehen ganz verändert, und oft, wenn sie zum Schmelzen gekommen war, aufserordentlich aufgeschwollen und porös, Bimstein ähnlich. Schon bei früheren Versuchen hatte ich gefunden, dafs während des Glühens Fluorkiesel und Wasser und die Reactionsproducte beider entweichen, ich hielt jedoch das Wasser für unwesentlich, und nahm den Glühverlust im Allgemeinen für $Si Fl^4$.

Eine grofse Zahl in neuester Zeit durchgeführter directer Fluorbestimmungen in den verschiedensten T. lehrt indefs, dafs die Menge des Fluors immer viel kleiner ist, und es liefs sich daraus schliefsen, dafs das Product des Glühens vorwiegend Wasser seyn müsse. Ein directer Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Von dem T. von Ramfossen bei Snarum wurden mehr als 30 Grm. in einem Platinrohr in einem trocknen Luftstrom schwach geglüht. Hierauf wurde eine gewogene Chlorcalciumvorlage angefügt und die T. der Gaslampe möglichst gesteigert. In der Vorlage sammelten sich 1,33 Proc. Wasser, welches stark sauer reagirte. Leider liefs sich die Hitze nicht hinreichend verstärken, denn dieser T. verlor hinterher noch 1,4 Proc., zusammen also 2,73 Proc. (nach den älteren Versuchen 2,39). Da er nun, einer besonderen Probe zufolge, nur 0,55 Proc. Fluor enthält, so sieht man, dafs in ihm 1,98 (1,64) Proc. chemisch gebundenes Wasser enthalten sind.

Die Turmaline enthalten sämmtlich chemisch gebundenes Wasser; sie verhalten sich also genau so wie viele Glimmer. Auch bei ihnen mufs das Wasser als ein wesentlicher Bestandtheil angesehen werden, und dafs diefs bisher nicht geschah, ist allein schon ein Grund, weshalb die Constitution der T. noch unermittelt geblieben ist.

Der Fluorgehalt des Turmalins.

Die Methode der Fluorbestimmung, jetzt um vieles genauer als früher, darf dennoch keinen Anspruch auf grofse

Schärfe machen. Wie sich weiterhin ergeben wird, ist das Fluor im Allgemeinen = 0,3 bis 0,8 Proc., selten mehr, noch seltener weniger.

Ein Prüfung *aller* T. auf diesen Bestandtheil schien nicht unbedingt nöthig, doch liegen etwa 20 Bestimmungen vor, mit deren Hülfe der Fluorgehalt bei sonst gleich zusammengesetzten Abänderungen berechnet wurde.

Gleich wie bei den Glimmern, wurde der Glühverlust minus dem aus dem Fluor berechneten Fluorkiesel als Wasser in die Zusammensetzung aufgenommen.

Das Bor der Turmaline.

Der Vorschlag Berzelius's, dieses Element in Form von Borfluorkalium zu bestimmen, ist von A. Stromeyer und von H. Rose zu einer sehr brauchbaren Methode ausgebildet worden, welche bei ihrer Prüfung an einfachen Verbindungen (Borax, Datolith etc.) sich als ziemlich genau bewiesen hat. Eine directe Bestimmung des Bors hat für die Turmalinanalyse den unschätzbaren Werth, alle Bestandtheile direct erhalten zu können. Ich habe sie daher wenigstens bei einer gewissen Anzahl von T. durchgeführt, und will hier die dadurch gefundenen Mengen B^2O^3 zusammenstellen.

	Aeltere Bestimmung	Neuere Bestimmung
Windischkappel		11,15 Proc.
Orford	9,86 Proc.	
Saar		11,64
Goshen		10,65
Chesterfield, grün		9,73
Elba, roth	7,06	9,52
Paris, roth	9,00	9,97.

Es spricht für die Richtigkeit dieser Zahlen, daſs sie den durch Differenz berechneten sehr nahe kommen, so daſs dieser Weg jetzt allerdings in Ermangelung der directen Bestimmung als zuverlässig gelten kann.

Die Oxydationsstufen des Eisens.

Nachdem A. Mitscherlich, wie oben angeführt, bewiesen hatte, dafs in den sechs von ihm geprüften Turmalinen kein Eisen*oxyd* enthalten ist, habe ich mich darauf beschränkt, die Oxydulbestimmung bei einzelnen eisenreicheren Abänderungen vorzunehmen.

Statt des Aufschliefsens mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren, wobei immer ein Theil unzersetzt bleibt, und seiner Menge nach schwer zu bestimmen ist, habe ich meistens das Schmelzen mit Borax angewandt, und die Auflösung des Glases in Chlorwasserstoffsäure volumetrisch geprüft. Vergleicht man das Resultat mit der aus der Analyse erhaltenen Menge des Eisens als FeO, so giebt die Boraxprobe immer einen Ueberschufs von 0,5 bis 1 Proc., wohl eine Folge der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure. Bei der Berechnung sind diese Resultate nicht weiter in Betracht gezogen, sie beweisen blofs, dafs von Eisenoxyd in den Turmalinen keine merkliche Menge vorkommt.

Berechnet man nun die Analysen in der Form, wie sie jetzt, nach Erkenntnifs der früheren Mängel und Fehler, vorliegen, so ist das Resultat ein ebenso überraschendes als befriedigendes.

Turmalin heifst, gleich wie Feldspath, Glimmer, Granat, Augit, *eine Gruppe isomorpher Mineralien.* Die einzelnen Glieder dieser Gruppe sind aber, wie gewöhnlich, nicht die Grundverbindungen selbst, sondern isomorphe Mischungen derselben; die Turmaline enthalten nämlich:

a) *einwerthige Elemente,* $\overset{\prime}{R}$ = H, K, Na, Li, Fl

b) *zweiwerthige,* $\overset{\prime\prime}{R}$ = Mg, Ca, Mn, Fe, O

c) das *vierwerthige* Si, und

d) die drei- und sechswerthigen B und Al.

Die stöchiometrische Berechnung solcher Mischungen ermittelt zunächst das Atomverhältnifs dieser vier Klassen, sodann dasjenige der einzelnen Elemente unter sich. Sie führt so zu der allgemeinen, und sodann zur speciellen Formel.

Das Atomverhältnifs Al : Si *ist in der Turmalingruppe entweder* = 1 : 2 *oder* = 2 : 3.

Das Atomverhältnifs von B : Al *ist entweder* = 1 : 1 *oder* = 2 : 3.

Die Turmalingruppe enthält also zwei Abtheilungen:

I. Abtheilung: B : Al : Si = 1 : 1 : 2

II. Abtheilung: B : Al : Si = 4 : 6 : 9.

Die Glieder beider Abtheilungen enthalten immer ein- und zweiwerthige Elemente, nur treten in der II. Abtheilung die letzteren sehr zurück, verschwinden öfters beinahe. Die Glieder der I. Abtheilung bestehen aus einer Vereinigung der beiden Moleküle

$$\overset{\prime}{R}^3\, Al\; B\; Si^2\, O^{10} \text{ und}$$

$$\overset{\prime\prime}{R}^3\, Al^2\, B^2\, Si^4\, O^{20}.$$

Die Glieder der II. Abtheilung bestehen in gleicher Art aus

$$\overset{\prime}{R}^6\, Al^6\, B^4\, Si^9\, O^{45} \text{ und}$$

$$\overset{\prime\prime}{R}^3\, Al^6\, B^4\, Si^9\, O^{45}.$$

Diese Formeln drücken eine und dieselbe Sättigungsstufe eines Silikats aus, nämlich:

$$\overset{\prime}{R}^6\, Si\, O^5$$

$$\overset{\prime\prime}{R}^3\, Si\, O^5$$

$$Al\, Si\, O^5$$

$$B^2\, Si\, O^5.$$

Alle Turmaline sind Drittelsilikate, und ihre Unterschiede beruhen in dem verschiedenen Aequivalentverhältnifs der übrigen Bestandtheile, insofern

$$\overset{\prime}{R}^6 = \overset{\prime\prime}{R}^3 = \overset{\mathrm{VI}}{Al} = \overset{\prime\prime\prime}{B}^2$$

ist.

Die Abtheilung I ist die umfangreichste. Zu ihr gehören die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen Turmaline.

Die Abtheilung II umfafst die farblosen oder schwach grünen und die rothen Turmaline (Elba, Paris, Schaitansk), welche nicht allein durch die Gegenwart des Li, sondern

auch dadurch ausgezeichnet sind, dafs sie äufserst wenig oder kein Eisen und auch nur wenig Mn und Mg, dagegen sehr viel Al enthalten. Sie geben demgemäfs bei der Analyse 42 bis 44 Proc. Thonerde, während alle Turmaline der Abtheilung I nur 32 bis 34 Proc. dieser Erde liefern.

Isomorphe Mischungen sind molekulare Mischungen, wenn ihre Krystalle aus einer gemeinsamen Lösung sich abgeschieden haben. Von dieser Art ist jeder einzelne Turmalin. Wenn aber ein fertiger Krystall in der Lösung einer isomorphen Verbindung sich vergröfsert, so besteht er schliefslich aus materiell verschiedenen Theilen (Kern und Hülle; oberem und unterem Theil). Auch dieser Fall ist beim Turmalin nicht selten. Unter den Elbaer Krystallen sieht man viele, die in ihren einzelnen Theilen verschieden gefärbt, d. h. verschieden zusammengesetzt sind. Die Krystalle von Paris in Maine und von Chesterfield in Massachusets sind rother T., von grünem umwachsen, oder umgekehrt. Auch an gröfseren dunklen (blauen) Turmalinkrystallen sind kleine hellrothe, beide in paralleler Stellung, angewachsen.

Die chemische Verschiedenheit solcher verschieden gefärbter Abänderungen tritt schon in den früheren Analysen hervor; z. B.

	Grüner T.	Rother T.
	von Paris	
$Al O^3$	40,9	43,1
Fe O	2,8	0

Oder:

	Grüner T.	Rother T.
	von Chesterfield	
$Al O^3$	36,8	38,7
Fe O	6,4	3,4
Mn O	0,8	3,4.

Wenn die Farben scharf absetzen, wenn die Substanz mechanisch sich sondern läfst, wird auch die chemische Differenz nachweisbar. Ist jeder einzelne Krystall ungleichartig, was nach dem Glühen der Bruchstücke oft sehr leicht zu erkennen ist (Vgl. Elba No. 22), so wird die Analyse möglicherweise ein mittleres Resultat geben. Nun habe ich ein

solches auch bei zwei *dunkelgrünen* durchsichtigen also scheinbar wenigstens homogenen Turmalinen, nämlich dem von Chesterfield und dem brasilianischen, erhalten. Die isolirten gleichartig gefärbten Krystalle des letzteren, die alle Kennzeichen der Frische an sich tragen, variiren zwar auch in den Farbennüancen, doch geben sie ein grünes Pulver [1]) (und nur solche wurden analysirt).

Beide Turmaline zeigen aber das Atomverhältniſs Al : Si weder = 1 : 2 noch = 2 : 3 = 1 : 1,5, sondern nahezu = 1 : 1,7. Ich betrachte sie daher als eine Mischung von I und II, und zwar in aequivalenten Mengen:

$$\left\{\begin{matrix} 9\acute{R}^3 \, Al \; B \; Si^2 \, O^{10} \\ 2\acute{R}^6 \, Al^6 \, B^4 \, Si^9 \, O^{45} \end{matrix}\right\}$$

$$= \acute{R}^{39} \, Al^{21} \, B^{17} \, Si^{36} \, O^{180},$$

wonach Al : Si = 7 : 12 = 1 : 1,7143 seyn muſs.

Wenn ich die Behauptung aufstelle, daſs alle Turmaline *Drittelsilikate* seyen, d. h. die Moleküle

$$\acute{R}^6 \, Si \, O^5 - \overset{\prime\prime}{R}^3 \, Si \, O^6 - \overset{VI}{R} \, Si \, O^5$$

in sich schlieſsen, so ist dieſs das Resultat einer so groſsen Zahl von Analysen, wie sie selten zur Begründung einer Formel zur Verfügung stehen möchte.

Es ist bei dieser Gelegenheit, wie schon bei den Glimmern, das chemisch gebundene Wasser als ein Vertreter der übrigen $\acute{R}^2 O$ anzuerkennen, und wollte man von ihm absehen, so würde eine ganze Reihe verschiedener, höchst complicirter und darum unwahrscheinlicher Formeln aufzustellen seyn, gerade wie früher hier und beim Glimmer.

Es ist vorzugsweise die Rolle, welche das *Bor* in den Turmalinen spielt, hier in Erwägung zu ziehen.

Bereits bei Gelegenheit der früheren mangelhaften Versuche, die Constitution der T. zu ermitteln, war die Frage zu entscheiden: Ist die Borsäure dem elektronegativen Bestandtheil, der Kieselsäure, oder den elektropositiven Oxyden, insbesondere der Thonerde, hinzuzurechnen?

1) Ein Krystall lieferte ein dunkelbraunes Pulver.

So lange es sich nur um die empirische Formel handelt, ist die Frage ohne Gewicht, denn 2 B sind aequivalent Al ebensowohl wie $3\overset{''}{R}$ oder $6\overset{'}{R}$. Halten wir aber an der Vorstellung fest, dafs ein normales Oxysalz eine Atomengruppe ist, in welcher ein oder mehrere Sauerstoffatome einerseits Metallatome, andererseits ein Säureradikal, und zwar beide mit einer gleichen Zahl von Verwandtschaftseinheiten binden, ein normales Silikat also

$$\overset{'}{R}{}^2 = \overset{''}{O}{}^2 = (\overset{''}{Si}O) = \overset{''}{R} = \overset{''}{O}{}^2 = (\overset{''}{Si}O) = \overset{VI}{R} \equiv \overset{''}{O}{}^6 \equiv (Si\overset{''}{O})^3$$

ist, ein Drittelsilikat aber ein Complex

$$\begin{cases} \overset{'}{R}{}^2\,Si\,O^3 \\ 2\,\overset{'}{R}{}^2\,O \end{cases} \quad \begin{cases} \overset{''}{R}\,Si\,O^3 \\ 2\,\overset{''}{R}\,O \end{cases} \quad \begin{cases} \overset{VI}{R}\,Si^3\,O^9 \\ 2\,\overset{VI}{R}\,O^3 \end{cases}$$

so ist das Bor entweder in Form eines Säureradikals vorhanden oder es hat die Funktion eines R.

Wäre ersteres der Fall, so müfsten Bor und Silicium Vertreter seyn. Obgleich nun physikalische und chemische Eigenschaften das Bor dem Si und Sn nahestellen, so sprechen doch die Gas-V.-G. seines Chlorids und Fluorids gegen die Annahme, es sey vierwerthig. Sind aber 2 B sechswerthig, so wären 4 B = 3 Si. Fände dies beim Turmalin statt, so ginge die Einheit seiner Constitution verloren, beide Abtheilungen erhielten verschiedene und zwar complicirte und darum nicht wahrscheinliche Ausdrücke. (Einer früheren Ausdrucksweise gemäfs, würden die Borosilikate beider Abtheilungen die Sauerstoffverhältnisse 9 : 11 und 7 : 8 haben.) Jene Einheit ist aber vorhanden, wenn die T. reine Silikate sind, wenn also das Bor dem Aluminium an die Seite gestellt wird (B = Al).

Die Klasse der Drittelsilikate, in welche nun die Turmalingruppe zu setzen ist, enthielt bis jetzt nur zwei Gruppen, die des Andalusits und des Euklases [1]). Die erste, deren Glieder theils isomorphe zweigliedrige, theils isomere

1) S. meine Abhandlung: »Ueber die chemische Constitution der Silikate« in der Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXI.

eingliedrige Verbindungen sind, hat blofs das Silikat $Al\,Si\,O^5$ (Andalusit, Topas, Cyanit), die zweite aber (zwei- und eingliedrig) ist viel mannichfaltiger, denn sie schliefst den Euklas mit H, Be und Al, und den Datolith ein, und im letzteren erscheint neben H und Ca das Bor, so dafs die Turmalingruppe sich hier naturgemäfs anreiht.

Die verhältnifsmäfsig grofse Zahl der untersuchten T., unter denen fast alle äufserlich verschiedenen Abänderungen ihre Vertreter haben, läfst glauben, dafs die beiden Grundverbindungen I und II die einzigen überhaupt vorkommenden seyen. Es wurde schon bemerkt, dafs die Abtheilung I bei weitem die gröfste sey.

Innerhalb I herrscht nun eine weitere Verschiedenheit, insofern wir es hier eigentlich immer mit isomorphen Mischungen der beiden Mol.

$$\acute{R}^3\,Al\,B\,Si^2\,O^{10}$$

und

$$\ddot{R}^3\,Al^2\,B^2\,Si^4\,O^{20}$$

zu thun haben. So weit meine Erfahrung reicht, vereinigen sich beide entweder in dem Verhältnifs 1 : 1 oder 5 : 2, und das erste einfachste ist auch das häufigste (Turmaline No. 1 bis 21).

Wir wollen die Reihe

$$\left\{ \begin{array}{l} \acute{R}^3\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} \\ \ddot{R}^3\,Al^2\,B^2\,Si^4\,O^{20} \end{array} \right\} = \acute{R}\,\ddot{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10}$$

zunächst in Betracht ziehen. Hier ist also

$$\acute{R} : \ddot{R} : Al = 1 : 1 : 1.$$

Die zweiwerthigen Metalle $\ddot{R}$ sind Mg, Fe (Ca, Mn), und entweder sind die einzelnen Glieder fast eisenfrei — gelbe, hellbraune T. (Gouverneur, Windischkappel), oder sehr eisenreich, magnesiaarm — schwarze T. (Bovey-Tracy, Andreasberg, Alabaschka etc.) oder beide Metalle sind in gröfserer Menge vorhanden — viele dunkelbraune und scheinbar schwarze Turmaline.

Abgesehen von dieser isomorphen Mannichfaltigkeit innerhalb der $\overset{''}{R}$ tritt nun ferner eine solche im Kreise der einwerthigen Elemente, und zwar zunächst in Bezug auf das Verhältnifs der Alkalimetalle (Na, K) und des H hervor. Es ergiebt sich nämlich zuvörderst aus den Analysen, dafs die Alkalimetalle und die zweiwerthigen (Mg, Fe etc.) in veränderlichen Verhältnissen zu einander stehen, unter denen die von 1 : 4, 1 : 5 und 1 : 6 besonders häufig sind, so dafs

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ \overset{'}{R} \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^4, \quad \left.\begin{matrix} H^4 \\ \overset{'}{R} \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^5, \quad \left.\begin{matrix} H^5 \\ \overset{'}{R} \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^6$$

in den speciellen Formeln erscheinen.

Eine *zweite Reihe* in dieser ersten Abtheilung wird durch die Mischung

$$\left\{\begin{matrix} 5\overset{'}{R}{}^3\ Al\ \ B\ \ Si^2\ O^{10} \\ 2\overset{''}{R}{}^3\ Al^2\ B^2\ Si^4\ O^{20} \end{matrix}\right\} = \overset{'}{R}{}^5\ \overset{''}{R}{}^2\ Al^3\ B^3\ Si^6\ O^{30}$$

dargestellt, in welcher

$$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} : Al = 5 : 2 : 3$$

ist. Es sind durchgängig magnesiaarme Eisen-Turmaline, aber ich habe deren nur vier gefunden: Saar, Sarapulsk, Goshen und ein Elbaer (No. 22 bis 26), von denen der zweite und dritte mit *blauer* Farbe durchsichtig sind und ein graublaues Pulver geben. Auch bei ihnen trifft das wechselnde Verhältnifs der $\overset{'}{R}$ (H, K, Na) wie der $\overset{''}{R}$ (Fe, Mg, Mn) zu, wie dies bei den einzelnen Gliedern weiterhin sich ergeben wird.

Gehen wir nun zu der *zweiten* Abtheilung der Turmaline über, d. h. zu denen, bei welchen die At. von

$$B : Al = 2 : 3 \text{ und } Al : Si = 2 : 3,$$

also

$$B : Al : Si = 4 : 6 : 9$$

sind. Sie umfafst die *farblosen* oder *schwach* (grünlich oder röthlich) gefärbten und die *intensiv rothen* T., welche man wegen ihrer Farbe und Durchsichtigkeit früher wohl »edle

Turmaline« nannte. Auch sie sind, so weit die Erfahrungen reichen, stets Mischungen der beiden Silikate

$$\overset{\prime}{R}^6 Al^6 B^4 Si^9 O^{45} \text{ und } \overset{\prime\prime}{R}^3 Al^6 B^4 Si^9 O^{45}$$

und unter den $\overset{\prime}{R}$ ist *Lithium* in bestimmbaren Mengen zu finden, während die $\overset{\prime\prime}{R}$ aus Mn und Mg bestehen, denen sich nur in einem Falle (blafsgrüner T. von Elba) ein wenig Fe hinzugesellt. Die farblosen, röthlichen und rothen sind eisenfrei. Sie enthalten unter allen das Maximum an Fluor (bis 1,2 Proc.) und, wie schon bemerkt, an Aluminium.

Aber die $\overset{\prime\prime}{R}$ treten in dieser Abtheilung sehr zurück, und vielleicht existirt in den vollkommen farblosen Krystallen die Verbindung $\overset{\prime}{R}^6 Al^6 B^4 Si^9$ im reinen Zustande (ein reiner Alkali-Turmalin), denn der zum Theil schwach röthlich gefärbte von Elba enthält nur 0,8 Proc. Mn und Mg, oder 1 At. derselben gegen 10 At. (K, Na, Li).

Ueberhaupt aber ist hier das Atomverhältnifs

$\overset{\prime\prime}{R} : (H, \overset{\prime}{R})$	$\overset{\prime}{R} : H$	
= 1 : 4	= 1 : 1	Elba, grünlich
1 : 4	1 : 3	Schaitansk
1 : 10	2 : 3	Paris, Rozena
1 : 22	1 : 1	Elba, röthlich.

Diese T. sind demnach Mischungen der beiden obigen Silikate in dem Verhältnifs von 2 : 1, 5 : 1 und 11 : 1.

Es ist nicht ohne Interesse, die Constitution der für die Gesteine wichtigsten Silikatgruppen zu vergleichen. Feldspath, Glimmer, Augit, Granat sind solche Gruppen, deren Glieder isomorph und chemisch analog sind; diese Glieder sind theils Grundverbindungen, theils isomorphe Mischungen von solchen.

Granat bezeichnet die *Halbsilikate*

$$\left\{ \begin{matrix} 3\,\overset{\prime\prime}{R}^2 Si\, O^4 \\ \overset{VI}{R}^2 Si^3 O^{12} \end{matrix} \right\} = \overset{\prime\prime}{R}^3 \overset{VI}{R} Si^3 O^{12}.$$

Allen Erfahrungen zufolge ist diese Constitution ohne eine Aenderung in dem Verhältnifs der $\overset{''}{R}$ und $\overset{VI}{R}$ für *alle* Granate maafsgebend.

Die *Augitgruppe* ist krystallographisch und chemisch bei weitem mannichfaltiger. Nicht allein ordnen sich ihre Glieder krystallographisch in zwei Parallelreihen, die, krystallonomisch eng verbunden, in der Formenentwicklung und Structur scharf getrennt sind — Augit- und Hornblendetypus, sondern es fällt aufserdem jede dieser Reihen theils in das zweigliedrige, theils in das zwei- und eingliedrige, theils in das eingliedrige Krystallsystem, es tritt also, mit Beibehaltung der Form und Struktur im Ganzen, eine geringe geometrische und eine weit schärfer ausgesprochene physikalische (optische) Verschiedenheit ein. Alle Glieder der grofsen Gruppe sind *normale* oder *Bisilikate*, aber von den vorkommenden Mol. $\overset{'}{R}^2 Si O^3$, $\overset{''}{R} Si O^3$ und $Al Si^3 O^9$ treten nur einzelne $\overset{''}{R} Si O^3$ für sich auf, fast alle Augite und Hornblenden sind isomorphe Mischungen, ja den beiden ersten fügen sich oft Mol. von $\overset{VI}{R} O^3$ an, ohne dafs die Form eine Aenderung erleidet.

In der *Feldspathgruppe* ist die Formenentwicklung und die Structur bei allen Gliedern die gleiche, während die geometrischen Verhältnisse uns nöthigen, sie dem zwei- und eingliedrigen und dem eingliedrigen System einzureihen. Aber die Alkalifeldspathe sind anderthalbfach saure Silikate, die Erd- (Kalk- und Baryt-) feldspathe sind Halb- (Singulo-) silikate, und Glieder der einen und der andern Art fügen sich zu isomorphen Mischungen zusammen. In dieser Gruppe treffen wir mithin die Moleküle

$\overset{'}{R}^4 Si^3 O^8$		$\overset{''}{R}^2 Si O^4$
$Al^2 Si^9 O^{24}$	und	$Al^2 Si^3 O^{12}$
Trisilikate		Singulosilikate.

Höchst eigenthümlich gestalten sich die geometrischen, physikalischen und chemischen Verhältnisse der *Glimmer*.

Die Krystallform ist der Art, dafs aus rein geometrischen Gründen ebenso gut das sechsgliedrige wie das zweigliedrige System als Basis der Rechnung dienen kann. Die Formenentwicklung und der optische Charakter lassen bald das eine, bald das andere zu. Chemisch ist die grofse Mehrzahl aus *Halb-Silikat*-Mol. gebildet. Aufserdem scheinen gewisse Glimmer aus normalen und Halbsilikaten zu bestehen, ein Punkt, welcher jedoch noch näher zu untersuchen ist.

Nicht so einförmig wie Granat, aber weit einfacher als Feldspath und Glimmer stellt sich jetzt der mineralogische Begriff »*Turmalin*« dar. Wir wissen wenig über die Variationen der Form, deren Hemimorphie so ausgezeichnet ist, aber so viel steht fest, dafs der Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders, gewöhnlich = 133° 0′ bis 12′ angenommen, von 132° 50′ bis 133° 30′ variirt, und vielleicht werden neue Messungen einen Zusammenhang dieser Winkelgröfse und der chemischen Natur nachweisen.

Dürfen wir, nach den vorgelegten Untersuchungen, es als ausgemacht ansehen, dafs die Turmaline basischer sind als alle übrigen grofsen Silikatgruppen, dafs sie aus ***Drittelsilikaten*** bestehen, so läfst sich jeder einzelne T. auflösen in

$$\begin{array}{ll} \overset{\prime}{R}{}^6\,Si\,O^5 & \overset{\prime}{R} = H,\ K,\ Na,\ Li \\ \overset{\prime\prime}{R}{}^3\,Si\,O^5 & \overset{\prime\prime}{R} = Mg,\ Ca,\ Fe,\ Mn \\ \overset{VI}{R}\ Si\,O^5 & \overset{VI}{R} = Al,\ B. \end{array}$$

Die beiden Abtheilungen, in welche die ganze Gruppe zerfällt, sind dann

I.

$$\left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{R}{}^6\,Si\,O^5 \\ 3\overset{VI}{R}\ Si\,O^5 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{R}{}^3\,Si\,O^5 \\ 3\overset{VI}{R}\ Si\,O^5 \end{matrix}\right\}$$

II.

$$\left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{R}{}^6\,Si\,O^5 \\ 8\overset{VI}{R}\ Si\,O^5 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{R}{}^3\,Si\,O^5 \\ 8\overset{VI}{R}\ Si\,O^6 \end{matrix}\right\}$$

und alle übrigen Verschiedenheiten beruhen lediglich auf dem Verhältnifs der $\overset{\prime}{R}$ und $\overset{\prime\prime}{R}$ und der einzelnen Elemente.

Bei alledem mufs der Bau des einzelnen Turmalin-Mol. sehr complicirt erscheinen, um so complicirter, als keinem ein Fluorgehalt fehlt, der doch als $\overset{\prime}{R}^{6}$ Si Fl^{10}, $\overset{\prime\prime}{R}^{3}$ Si Fl^{10}, $\overset{vi}{R}$ Si Fl^{10} zu denken, jedoch im Ganzen äufserst geringfügig ist [1]).

Mannigfaltigkeit im Einzelnen und Uebereinstimmung im Ganzen charakterisiren die chemische Natur der Turmaline in hohem Grade.

Es folgt nun das Detail der einzelnen Untersuchungen. Die eingeschlossenen Nummern sind diejenigen der frühern Arbeit.

No. 1. (1.)

Brauner Turmalin von Gouverneur, New-York

Wie schon früher bemerkt, ist dieser T. von Tremolit (weifsem Strahlstein) durchwachsen. Da nun in den sehr reinen Krystallen des braunen T. von Windischkappel etwa 1 Proc. Kalk enthalten ist, so läfst sich hier (wo bis 1,7 Proc. gefunden sind) die Menge des Tremolits durch Rechnung ebensowenig in Abzug bringen, als es gelingt, sie mechanisch zu entfernen.

Betrachtet man aber die Resultate der früheren Analysen, so kann wohl kein Zweifel seyn, dafs Gouverneur und Windischkappel gleiche Zusammensetzung haben.

Nehmen wir, gleichwie im letzteren, 0,64 Proc. Fluor an, so sind 3,19 — 0,64 = 2,55 H^2O vorhanden, und man hätte:

1) Die höchsten Beträge (1,2 Proc.) entsprechen ungefähr 1 At. Fl gegen 50 At. O.

					At.	
H^2O	2,55	=	H	0,28		
K^2O	0,26		K	0,216	0,5	4,6
Na^2O	1,28		Na	0,95	4,1	
CaO	1,60		Ca	1,14	2,8	
MgO	14,89		Mg	8,93	37	41,4
FeO	1,14		Fe	0,88	1,6	
AlO^3	31,32		Al	16,66		30,5
(B^2O^3)	8,11		B	2,55		23
SiO^2	38,85		Si	18,13		64,8
	100.					

Hier ist:

$$Al : Si = 1 : 2,1$$
$$B : Al = 1 : 1,3$$
$$\overset{\prime\prime}{R} : Al = 1,3 : 1$$
$$\overset{\prime}{R} : \overset{\prime\prime}{R} = 1 : 9.$$

Die Beimengung des magnesiareichen Tremolits ist der Grund, weshalb $\overset{\prime\prime}{R} : Al$ nicht $= 1 : 1$ ist.

No. 2. (2.)

Brauner Turmalin von Windischkappel.

Dieser schöne Turmalin kann als Typus der fast eisenfreien braunen Magnesia-T. dienen. Ich habe in neuerer Zeit seinen Gehalt an Fluor und Bor bestimmt, und auch die übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien, revidirt.

	Mittel der früheren Analysen	Später	Zuletzt
Glühverlust	2,93		
Fluor		0,64	
Kali	0,47		
Natron	2,37		
Kalk	0,61		1,25
Magnesia	10,22		11,79
Eisenoxyd	1,43		0,73
Thonerde	34,21	33,91	32,90
Borsäure			11,15 [1]
Kieselsäure	38,08	37,52	38,09.

1) 2,677 = 1,075 K B Fl^4.

Bei der letzten Analyse ist auf die Trennung von Si, Al, Mg und Fe die gröfste Sorgfalt verwandt, daher ihre Zahlen allein bei der Berechnung benutzt sind.

$$0{,}64\,Fl = 0{,}88\,SiFl^4$$
$$2{,}93 - 0{,}88 = 2{,}05\,H^2O.$$

	Mittel				At.	
H^2O	2,05	=	H	0,228	23	
K^2O	0,47		K	0,40	1,0	8,6
Na^2O	2,37		Na	1,76	7,6	
CaO	1,25		Ca	0,89	2,2	
FeO	0,66		Fe	0,51	0,9	32,6
MgO	11,79		Mg	7,07	29,5	
AlO^3	32,90		Al	17,50	32	
B^2O^3	11,15		B	3,50	32	
SiO^2	38,09		Si	17,77	63,5	
	100,73.					

Atomverhältnifs

	gefunden	angenommen
Al : Si	= 1 : 2,02	1 : 2
B : Al	= 1 : 1	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 0,94	1 : 1
$\overset{'}{R} : \overset{''}{R}$	= 1 : 3,9	1 : 4
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 2,7	1 : 3

Formel:

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}AlBSi^2O^{10} = 2\overset{'}{R}{}^6SiO^5 = 2\overset{''}{R}{}^3SiO^5 = 2AlSiO^5$$

Oder:

$$\left.\begin{matrix} H^8 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^4\,Al^4\,B^3\,Si^8\,O^{40}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 7; Fe : Ca : Mg = 1 : 2 : 27

3 H	=	3	=	H^2O	2,14
0,125 K	=	4,875		K^2O	0,48
0,875 Na	=	20,125		Na^2O	2,15
0,266 Ca	=	10,6		CaO	1,18
0,133 Fe	=	7,5		FeO	0,77
3,6 Mg	=	86,4		MgO	11,42
4 Al	=	218,4		AlO^3	32,60
4 B	=	44		B^2O^3	11,13
8 Si	=	224		SiO^2	38,13
40 O	=	640			100
		1258,9.			

Ueber die zweckmäſsigste Schreibweise der Formel kann man verschiedener Meinung seyn, und Mancher zieht vielleicht die Fassung vor:

$$\left\{\begin{matrix} 6\,Al\;Si\,O^5 \\ 3\,B^2\;Si\,O^5 \\ 2\,\overset{\prime\prime}{R}{}^3\;Si\,O^5 \\ \overset{\prime\prime}{R}{}^6\;Si\,O^5 \end{matrix}\right\}$$

No. 3. (3).

Turmalin von Eibenstock.

Berechnung der früheren Resultate unter Annahme von 0,5 Proc. Fluor und des Eisens als FeO.

$$0{,}5\;Fl = 0{,}68\;Si\,Fl^4$$

3,5 Glühverlust minus 0,68 = 2,82 H^2O.

					At.	
H^2O =	2,82	=	H	0,31	31	
K^2O	0,30		K	0,25	0,6	8,0
Na^2O	2,27		Na	1,70	7,4	
CaO	0,88		Ca	0,63	1,6	
MgO	11,62		Mg	6,97	29	36,6
FeO	4,36		Fe	3,39	9	
AlO^3	30,86		Al	16,42		30
(B^2O^3)	9,14		B	2,88		26
SiO^2	37,75		Si	17,61		63
	100.					

	gef.	angen.
$Al : Si$ =	1 : 2,1	1 : 2
$B : Al$ =	1 : 1,15	1 : 1
$\overset{\prime\prime}{R} : Al$ =	1 : 0,8	1 : 1
$\overset{\prime}{R} : \overset{\prime\prime}{R}$ =	1 : 4,5	1 : 3

Unter Annahme dieser einfachen Verhältnisse wird $H : \overset{\prime}{R} = 3 : 1$ (gef. = 4 : 1).

Formel: $\overset{\prime}{R}\,\overset{\prime\prime}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{R}{}^4\,Al^4\,B^4\,Si^8\,O^{40}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 11; Ca : Fe : Mg = 1 : 4 : 20

3	H	= 3	=	H^2O	2,12
0,08	K	3,12		K^2O	0,29
0,92	Na	21,16		Na^2O	2,24
0,16	Ca	6,4		CaO	0,70
3,2	Mg	76,8		MgO	10,06
0,64	Fe	35,84		FeO	3,62
4	Al	218,4		AlO^3	32,25
4	B	44		B^2O^3	11,00
8	Si	224		SiO^2	37,72
40	O	640			100.
		1272,72.			

No. 4. (4.)

Schwarzer Turmalin vom Zillerthal.

In dieser Abänderung wurde das Fluor bestimmt; ferner wurde das FeO im Boraxglas, so wie die übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien und der Borsäure, abermals ermittelt.

	Mittel von früher	später
Glühverlust	3,54	
Fluor		0,36
Kali	0,37	
Natron	2,13	
Kalk	0,98	0,16
Magnesia	10,46	10,45
Eisenoxyd	3,20	3,04
Manganoxydul		0,36
Thonerde	33,64	31,66
Kieselsäure	37,94	39,08.

0,36 Fl = 0,5 $SiFl^4$; also 3,54 — 0,5 = 3,04 H^2O.

Zwei Proben gaben 3,34 und 3,57, im Mittel 3,45 FeO; es sind also die 3,2 FeO^3 als 2,88 FeO und die 3,04 FeO^3 als 2,736 FeO zu berechnen.

					At.	
H^2O	3,04	=	H	0,34	34	
K^2O	0,37		K	0,31	0,8	7,7
Na^2O	2,13		Na	1,58	6,9	
CaO	0,16		Ca	0,11	0,3	30,9
MnO	0,36		Mn	0,28	0,5	
FeO	2,80		Fe	2,18	3,9	
MgO	10,46		Mg	6,28	26,2	
AlO^3	32,65		Al	17,37		31,8
(B^2O^3	9,52)		B	2,99		27,2
SiO^2	38,51		Si	17,97		64,2
	100.					

	gef.	angen.
Al : Si	= 1 : 2,02	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,17	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1,03	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 4,0	1 : 4
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 4,4	1 : 3

Formel:

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10}$$

Oder

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^4\,Al^4\,B^4\,Si^8\,O^{40}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 9; (Ca, Mn, Fe) : Mg = 1 : 6

(Ca, Mn) : Fe = 1 : 5

Ca : Mn = 2 : 3

3	H	= 3	= H^2O	2,13
0,1	K	= 3,9	K^2O	0,37
0,9	Na	= 20,7	Na^2O	2,19
0,038	Ca	= 1,5	CaO	0,18
0,057	Mn	= 3,1	MnO	0,32
0,475	Fe	= 26,6	FeO	2,70
3,43	Mg	= 82,3	MgO	10,82
4	Al	= 218,4	AlO^3	32,40
4	B	= 44	B^2O^3	11,02
8	Si	= 224	SiO^2	37,87
40	O	= 640		100.
		1267,5.		

No. 5. (4.)

Turmalin von Orford.

Berechnung der älteren Versuche unter Annahme von 0,5 Fl und des Eisens als FeO.

3,49 Glühverlust minus 0,68 $Si Fl^4 = 2,81\ H^2O$

					At.	
H^2O	2,81	=	H	0,31	31	
K^2O, Na^2O	1,52		K, Na	1,13	5	
CaO	0,77		Ca	0,55	1,4	32,6
MgO	10,89		Mg	6,534	27,2	
FeO	2,88		Fe	2,24	4	
AlO^3	33,15		Al	17,63		32,3
B^2O^3	9,86		B	3,1		28
SiO^2	38,33		Si	17,9		64
	100,21.					

$Al : Si = 1 : 2 \qquad 1 : 2$

$B : Al = 1 : 1,15 \qquad 1 : 1$

$\overset{''}{R} : Al = 1 : 1 \qquad 1 : 1$

$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 6,4 \qquad 1 : 6.$

Dann ist $H : \overset{'}{R} = 5 : 1$ (gef. $= 6 : 1$).

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^5 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^6 Al^6 B^6 Si^{12} O^{60}$$

$$Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 20$$

5 H	=	5	=	H^2O	2,38
Na		23		Na^2O	1,64
0,25 Ca		10		CaO	0,74
5 Mg		120		MgO	10,59
0,75 Fe		42		FeO	2,85
6 Al		327,6		AlO^3	32,58
6 B		66		B^2O^3	11,11
12 Si		336		SiO^2	38,11
60 O		960			100.
		1889,6.			

No. 6. (8.)

Schwarzer Turmalin von Texas, Lancaster Co., Pennsylvanien.

Werden auch hier 0,36 Fl angenommen, so sind 3,3 — 0,5 = 2,8 H^2O vorhanden, und man hat:

						At.
H^2O	2,80	=	H 0,31			31
K^2O	0,73		K 0,606	1,5	}	8,0
Na^2O	2,00		Na 1,48	6,5	}	
Ca O	0,71		Ca 0,507	1,2		
Mg O	9,11		Mg 5,46	22,8	}	
Mn O	0,09		Mn 0,07	0,1	}	27,0
Fe O	2,98		Fe 2,32	4,1	}	
AlO^3	34,56		Al 18,38			33,7
(B^2O^3)	8,57		B 2,70			25
SiO^2	38,45		Si 17,94			64
	100.					

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,9	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1,3	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1,2	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 3,37	1 : 4
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 3,9	1 : 3.

Formel = No. 4.

K : Na = 1 : 4, Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 16.

3 H =	3	= H^2O	2,12
0,2 K	7,8	K^2O	0,74
0,8 Na	18,4	Na^2O	1,95
0,2 Ca	8	Ca O	0,88
3,2 Mg	76,8	Mg O	10,04
0,6 Fe	33,6	Fe O	3,39
4 Al	218,4	AlO^3	32,21
4 B	44	B^2O^3	10,99
8 Si	224	SiO^2	37,68
40 O	640		100.
	1274.		

No. 7. (5.)

Turmalin von Monroe.

Angenommen wie in No. 6 0,36 Fluor = 0,5 $Si Fl^4$. Und da der Glühverlust = 3,82, so kommen 2,82 $H^2 O$ in Anrechnung. Das Eisen ist als Fe O berechnet.

					At.
$H^2 O$	2,82	=	H 0,31		31
$K^2 O$	0,44		K 0,365	0,9	6,9
$Na^2 O$	1,82		Na 1,35	6	
Ca O	1,81		Ca 1,29	3	33,3
Mg O	9,90		Mg 5,94	24,7	
Fe O	4,07		Fe 3,16	5,6	
$Al O^3$	31,18		Al 16,588		30,4
$(B^2 O^3)$	8,95		B 2,81		25,6
$Si O^2$	39,01		Si 18,20		65
	100.				

		angenommen
Al : Si	= 1 : 2,14	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,18	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 0,9	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 4,8	1 : 5.

Demnach wäre H : $\overset{'}{R}$ = 4 : 1 (gef. = 4,5 : 1).

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^5\,Al^5\,B^5\,Si^{10}\,O^{50}$$

Berechnung.

K : Na = 1 : 6. Ca : Fe : Mg = 1 : 2 : 9.

4 H	=	4	= $H^2 O$	2,26
0,14 K		5,46	$K^2 O$	0,41
0,86 Na		19,78	$Na^2 O$	1,68
0,42 Ca		16,8	Ca O	1,48
0,83 Fe		46,48	Fe O	3,76
3,75 Mg		90	Mg O	9,43
5 Al		273	$Al O^3$	32,26
5 B		55	$B^2 O^3$	11,00
10 Si		280	$Si O^2$	37,72
50 O		800		100.
		1590,52.		

No. 8. (7.)

Schwarzer Turmalin von Godhaab, Grönland.

A. Mitscherlich bestimmte in diesem T. das FeO zu 4,46 Proc. Ich hatte 4,91 FeO^3 = 4,42 FeO gefunden.

Nimmt man 0,36 Proc. Fluor, wie in den ähnlichen T. an, so sind 3,11 — 0,5 $SiFl^4$ = 2,61 H^2O vorhanden, und man hat:

						At.
H^2O	2,61	=	H	0,27		
K^2O	0,43		K	0,36	0,9	7,4
Na^2O	2,00		Na	1,50	6,5	
CaO	1,25		Ca	0,89	2	
MgO	9,51		Mg	5,70	24	32
FeO	4,42		Fe	3,44	6	
AlO^3	34,26		Al	18,22		33,4
(B^2O^3)	7,82		B	2,46		22
SiO^2	37,70		Si	17,60		63
	100.					

Hier ist

	angenommen
Al : Si = 1 : 1,89 =	1 : 2
B : Al = 1 : 1,5	
$\overset{''}{R}$: Al = 1 : 1,05	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ = 1 : 4,3	1 : 4

Offenbar ist Al : Si = 1 : 2, allein die Thonerde ist, wie in vielen der älteren Analysen etwas zu hoch bestimmt. Die Si-Bestimmung als richtig vorausgesetzt, würden nur 17,2 Al = 32,33 AlO^3 vorhanden seyn, und dann würde B^2O^3 = 9,75 Proc. = B 3,04 = 27,7 At. seyn, so dafs B : Al = 27,7 : 31,5 = 1 : 1,14, d. h. = 1 : 1 wird.

Man darf daher unbedenklich die Formel

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2O^{10} = \left.\begin{matrix}H^3\\(Na, K)\end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^4\,Al^4\,B^4\,Si^8\,O^{40}$$

annehmen.

Ist $K : Na = 1 : 7$, $Ca : Fe : Mg = 1 : 3 : 12$, so giebt die Berechnung:

3 H	= 3	=	H^2O	2,11
$\frac{1}{8}$ K	4,875		K^2O	0,46
$\frac{7}{8}$ Na	20,125		Na^2O	2,12
$\frac{1}{4}$ Ca	10		CaO	1,10
3 Mg	72		MgO	9,39
$\frac{3}{4}$ Fe	42		FeO	4,22
4 Al	218,4		AlO^3	32,10
4 B	44		B^2O^3	10,95
8 Si	224		SiO^2	37,55
40 O	640			100.
	1278,4.			

No. 9. (10.)

Schwarzer Turmalin von Havredal bei Krageröe.

Angenommen 0,36 Fl = 0,5 $SiFl^4$, also 2,93 — 0,5 = 2,43 H^2O.

						At.
H^2O	2,43	=	H	0,27		
K^2O	0,32		K	0,266	0,7	6,7
Na^2O	1,78		Na	1,32	6,0	
CaO	0,80		Ca	0,57	1,4	35,5
MgO	9,43		Mg	5,66	23,6	
FeO	7,58		Fe	5,89	10,5	
AlO^3	31,26		Al	16,63		30,5
(B^2O^3)	9,29		B	2,92		26,6
SiO^2	37,11		Si	17,18		61,3
	100.					

			angenommen
Al : Si	= 1 : 2,01	=	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,14		1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1,16 : 1		1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 5,3		1 : 5
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 4,0		1 : 4

Also

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix}H^4\\(Na, K)\end{matrix}\right\}\overset{''}{R}^5\,Al^5\,B^5\,Si^{10}\,O^{50}$$

K : Na = 1 : 8   Mg (Ca) : Fe = 2 : 1

4 H	= 4	= H^2O	2,24
$\frac{1}{9}$ K	4,33	K^2O	0,32
$\frac{8}{9}$ Na	20,44	Na^2O	1,71
$\frac{10}{3}$ Mg	80	Mg O	8,28
$\frac{5}{3}$ Fe	93,33	Fe O	7,45
5 Al	273	AlO^3	31,86
5 B	55	B^2O^3	10,87
10 Si	280	SiO^2	37,27
50 O	800		100.
	1610,1.		

No. 10. (9.)

Braunschwarzer Turmalin vom Gotthardt.

In diesem T. bestimmte A. Mitscherlich das Eisen als 5,66 Fe O.

Der von mir gefundene Eisengehalt entspricht 7,23 FeO.

Unter Annahme von 0,36 Fl sind 3,25 — 0,5 = 2,75 H^2O vorhanden.

						At.
H^2O	2,75	=	H	0,30		
K^2O	0,28		K	0,232	0,6	5,2
Na O	1,43		Na	1,06	4,6	
Ca O	1,31		Ca	0,93	2,3	
Mg O	7,27		Mg	4,36	18,0	30,3
Fe O	7,23		Fe	5,62	10,0	
AlO^3	31,41		Al	16,71		30,6
(B^2O^3)	10,32		B	3,25		29,5
SiO^2	38,00		Si	17,73		63,3
	100.					

			angenommen
Al : Si	= 1 : 2,07	=	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,03		1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1		1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 5,8		1 : 6
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 5,8		1 : 5.

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^6\,Al^6\,B^6\,Si^{12}\,O^{60}$$

K : Na = 1 : 7; Ca : Fe : Mg = 1 : 5 : 9.

5 H	=	5	= H^2O	2,33
$\frac{1}{8}$ K		4,875	K^2O	0,30
$\frac{7}{8}$ Na		20,125	Na^2O	1,40
$\frac{2}{5}$ Ca		16	CaO	1,16
$3\frac{3}{5}$ Mg		86,4	MgO	7,45
2 Fe		112	FeO	7,44
6 Al		327,6	AlO^3	31,83
6 B		66	B^2O^3	10,86
12 Si		336	SiO^2	37,23
60 O		960		100.
		1934.		

No. 11. (12.)

Schwarzer Turmalin von Haddam, Connecticut.

Unter Annahme von 0,5 Proc. Fluor, ist die Zusammensetzung:

						At.
H^2O	1,81	=	H	0,20		
K^2O	0,73		K	0,606	1,6	6,8
Na^2O	1,60		Na	1,19	5,2	
CaO	1,33		Ca	0,95	2,3	
MgO	8,60		Mg	5,16	21,5	35,7
FeO	8,54		Fe	6,64	11,9	
AlO^3	30,87		Al	16,42		30
(B^2O^3)	9,02		B	2,84		26
SiO^2	37,50		Si	17,50		62,5
	100.					

		angen.
$Al : Si = 1$	$: 2{,}08$	$1 : 2$
$B : Al = 1$	$: 1{,}1$	$1 : 1$
$\overset{''}{R} : Al = 1{,}2$	$: 1$	$1 : 1$
$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1$	$: 5{,}2$	$1 : 5.$

Also gleich Monroe und Havredal.

No. 12. (11.)

Schwarzer Turmalin von Ramfossen bei Snarum in Norwegen.

Das Verhalten dieses T. in der Hitze wurde oben (S. 382) angeführt.

Ist der Glühverlust = 2,39 Proc., so sind, da 0,55 Fl = 0,75 $SiFl^4$, 1,64 H^2O vorhanden.

					At.	
H^2O	1,64	=	H	0,18		
K^2O	0,53		K	0,44	1,1	4,7
Na^2O	1,13		Na	0,84	3,6	
CaO	0,65		Ca	0,46	1,1	
MgO	7,94		Mg	4,76	19,8	36,4
FeO	11,16		Fe	8,68	15,5	
AlO^3	30,00		Al	15,96		29,2
(B^2O^3)	9,73		B	3,06		28
SiO^2	37,22		Si	17,37		62
	100.					

		angen.
$Al : Si = 1$	$: 2{,}1$	$1 : 2$
$Al : B = 1$	$: 1{,}0$	$1 : 1$
$\overset{''}{R} : Al = 1{,}24$	$: 1$	$1 : 1$
$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1$	$: 7{,}7.$	

Ist letzteres = 1 : 6, so ist dieser T. gleich denen von Orford und vom Gotthardt.

No. 13.

Schwarzer Turmalin (Magnesia-Eisen-T.) von Elba.

Kleinere und gröſsere vielstreifige Prismen, zum Theil mit Endigungsflächen, verwachsen mit wasserhellen und mit

braunen Quarzkrystallen. Auf einem feinkörnigen gelblichen Granit, der durch einzelne weifse Orthoklaskrystalle porphyrartig erscheint.

Dieser T. ist nur an sehr dünnen Kanten mit rothbrauner Farbe durchsichtig. Sein Pulver ist grau.

V. G. = 3,059.

In starker Glühhitze verwandelt sich das grobe Pulver in eine stark gesinterte braunschwarze Masse, die, bis auf einzelne Quarzpartikel, ganz homogen erscheint. Glühverlust 2,50 Proc.

a) Analyse mit kohlensaurem Natron.
b) Analyse des geglühten mit HFl.
c) Eisenbestimmung im Boraxglas.

	a.	*b.*	*c.*
Fluor	0,15		
Kieselsäure	38,20		
Thonerde	29,19	30,84	
Eisenoxydul	9,49	10,38	10,61
Manganoxydul	6,23	0,58	
Magnesia		7,32	
Kalk	0,59	0,90	
Natron		2,19	
Kali		0,25.	

$$0{,}15\,Fl = 0{,}205\,SiFl^4$$

$$2{,}50 - 0{,}205 = 2{,}295\,H^2O.$$

Also im Mittel:

					At.	
H^2O	2,29	=	H	0,25		
K^2O	0,25		K	0,208	0,5	5,7
Na^2O	2,19		Na	1,625	5,2	
CaO	0,74		Ca	0,53	1,3	31,9
MgO	6,77		Mg	4,06	16,0	
MnO	0,58		Mn	0,45	0,8	
FeO	9,93		Fe	7,72	13,8	
AlO^3	30,02		Al	15,97		29,3
(B^2O^3)	9,03		B	2,84		26
SiO^2	38,20		Si	17,83		63,7
	100.					

Die Angaben der AlO^3 in *a* und *b* beziehen sich auf die direct gefundenen Mengen, wie sie nach dem Glühen und darauf folgenden Auswaschen ermittelt wurden. Die 30,84 sind = 16,4 Al = 30 At. (Al : Si = 1 : 2,12).

Hier ist

		angenommen
Al : Si = 1	: 2,17	= 1 : 2
(oder 1	: 2,12)	
B : Al = 1	: 1,1	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al = 1,1	: 1	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ = 1	: 5,6	1 : 6.

Unter dieser Annahme mufs $\overset{'}{R}$: H = 1 : 5 seyn

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10}$$

$$\left.\begin{matrix} H^5 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^6\,Al^6\,B^6\,Si^{12}\,O^{60}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 10 — Mn : Ca : Fe : Mg = 0,15 : 0,25 : 2,6 : 3,0

5	H	= 5	=	H^2O	2,20
0,09	K	= 3,51		K^2O	0,22
0,91	Na	= 20,93		Na^2O	1,44
0,25	Ca	= 10		CaO	0,71
3	Mg	= 72		MgO	6,14
0,15	Mn	= 8,25		MnO	0,55
2,6	Fe	= 145,6		FeO	9,58
6	Al	= 327,6		AlO^3	31,49
6	B	= 66		B^2O^3	10,74
12	Si	= 336		SiO^2	36,83
60	O	= 860			100.
		1954,89.			

No. 14. (14.)

Schwarzer Turmalin von Unity, New-Hampshire.

Angenommen 0,36 Proc. Fluor.

Da 2,22 Glühverlust, so sind 2,22 — 0,5 = 1,72 H^2O vorhanden.

					At.	
H^2O	1,72	=	H	0,19		
K^2O / Na^2O	1,94		Na	1,44		6,3
CaO	1,02		Ca	0,73	1,8	
MgO	6,32		Mg	3,79	15,8	35,9
FeO	13,23		Fe	10,29	18,3	
AlO^3	30,44		Al	16,19		29,7
(B^2O^3)	9,04		B	2,84		26
SiO^2	36,29		Si	16,94		60,5
	100.					

		angenommen
Al : Si = 1	: 2,0	1 : 2
B : Al = 1	: 1,1	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al = 1,2	: 1	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ = 1	: 5,7	1 : 6

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}\ Al\ B\ Si^2\ O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^6\ Al^6\ B^6\ Si^{12}\ O^{60}.$$

Dieser T. enthält fast gleiche At. von Mg und Fe.

No. 15. (15.)

Schwarzer Turmalin von Krummau in Böhmen.

Unter Annahme von 0,4 Proc. Fl und bei 2,66 Proc. Glühverlust ergeben sich:

					At.	
H^2O	2,11	=	H	0,23		
K^2O	0,30		K	0,25	0,6	5,0
Na^2O	1,36		Na	1,01	4,4	
CaO	0,44		Ca	0,31	0,8	
MgO	3,84		Mg	2,30	9,6	26,4
FeO	11,58		Fe	9,00	16,0	
AlO^3	34,12		Al	18,15		33,3
(B^2O^3)	9,82		B	3,09		28
SiO^2	36,43 [1]		Si	17,00		60,7
	100.					

1) Früher irrthümlich 38,43.

		angenommen
Al : Si = 1	: 1,82	1 : 2
	(1,1 : 2)	
B : Al = 1	: 1,2	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al = 1	: 1,26	1 : 5
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ = 1	: 5,3	1 : 5
$\overset{'}{R}$: H = 1	: 4,6	1 : 4

K : Na = 1 : 7 — Ca : Mg : Fe = 1 : 12 : 20

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^5 Al^5 B^5 Si^{10} O^{50}$$

4 H	= 4	=	H^2O	2,18
$\frac{1}{8}$ K	4,87		K^2O	0,36
$\frac{7}{8}$ Na	20,12		Na^2O	1,64
$\frac{2}{11}$ Ca	7,27		CaO	0,61
$\frac{20}{11}$ Mg	43,63		MgO	4,39
3 Fe	168		FeO	13,04
5 Al	273		AlO^3	30,98
5 B	55		B^2O^3	10,57
10 Si	280		SiO^2	36,23
50 O	800			100.
	1655,89.			

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. Zur Theorie der Farben; von Dr. J. J. Müller.

(Auf Wunsch des Hrn. Verf. aus d. Arch. f. Ophthalmologie Bd. XIV.)

Jede der drei Gröfsen Farbenton, Sättigung, Helligkeit, welche das Bewufstsein in einer Farbenempfindung unterscheidet, ist einer unabhängigen Reihe von Bestimmungsweisen fähig und bildet somit für sich eine Mannigfaltigkeit. Näher findet von der einen zu der andern Bestimmungsweise ein stetiger Uebergang statt und die Vergleichung der ein-

zelnen Quanta jeder Mannigfaltigkeit kann durch Messung geschehen. Der Beweis für den letzteren Satz ist ein metaphysischer und kann, so viel ich sehe, nur für die Intensität der Empfindung geführt werden, wo er denn auch sofort aus diesem Begriffe entspringt. Auf die Intensität sind aber Farbenton und Sättigung zurückführbar. Das bestimmte Einzelne der vorliegenden Gröfsengattung, die Farbe, ist also bestimmbar durch drei unabhängig von einander und stetig veränderliche mefsbare Gröfsen; die Farben bilden daher eine stetige Mannigfaltigkeit von drei Dimensionen, deren Quanta in Einheiten ausdrückbar sind [1]).

Die Eigenthümlichkeit der Beziehungen, welche zwischen den Punkten der Mannigfaltigkeit der Farben bestehen und darum die letztere vor anderen charakterisiren, ist die, dafs im Allgemeinen erst zwischen fünf Punkten eine Gleichung besteht. Daraus folgt, wie schon Hr. Helmholtz hervorhebt, dafs die Bewegung eines Punktsystemes der Mannigfaltigkeit mit relativen Verschiebungen seiner Elemente nach drei Hauptrichtungen verknüpft ist.

Die Mannigfaltigkeit der Farben — und diefs unterscheidet sie, wie die Ausmessung des Gesichtsfeldes durch das Augenmaafs, in einer neuen Hinsicht von der gleichfach ausgedehnten Mannigfaltigkeit des Raumes — ist als Einheitliches eine Function gewisser neuer Veränderlicher, die in den Eigenschaften des Auges begründet sind. Für zwei grofse Gruppen, das normale und das farbenblinde Auge, konnte über die Richtigkeit dieses Satzes kein Zweifel auftauchen; die Strenge aber, mit der er auch für die verschiedenen physiologischen Zustände gilt, verdient hervorgehoben zu werden.

In der That, die Erregung in einer Faser des Opticus ist eine Function des Lichtes, das auf ihr peripheres Ende

1) Vergl. Riemann, Ueber die Hypothesen, welche der Geometrie zu Grunde liegen. Abhandl. der k. Gesellsch. der Wissensch. in Göttingen XIII.

Helmholtz, Ueber die Thatsachen, die der Geometrie zu Grunde liegen. Nachrichten d. k. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1868.

fällt, und ihrer Erregbarkeit. Das Licht, das unmittelbar die Erregung bedingt, hängt aber ab von den Eigenschaften des Lichtes, das in das Auge fällt, und von den Veränderungen, welche dieselben im Auge erleiden. Von diesen drei Variabeln ist nun im Allgemeinen nur die Eigenschaft des Lichts vor dem Eintritt ins Auge für die verschiedenen Augen dieselbe, mit den beiden andern mufs daher die Erregung noch variiren. Letztere selber ist aber erst durch eine neue veränderliche Function mit der Empfindung verknüpft.

Es geht hieraus hervor, dafs die Farbentafel, die ein Beobachter aus seinen Versuchen construirt, im Allgemeinen nur für die beobachtende Stelle seines Auges streng richtig und auch da eine Function der Erregbarkeit ist. Für die Beobachtung ergiebt sich die wichtige Forderung, die Erregbarkeit möglichst constant zu erhalten.

1. Thatsächliche Grundlagen der Farbentheorie.

Die Beziehungen zwischen den einzelnen Punkten der Mannigfaltigkeit werden durch die Mischung der Farben gewonnen. Die Mischungsversuche müssen daher die eigentliche Grundlage der Farbentheorie bilden. Da sie aber stets die Veränderungen des Lichts im Auge einschliefsen, so entsteht die weitere Aufgabe, den Einflufs dieser für ihre Elimination zu ermitteln.

In den folgenden Untersuchungen war dieser Gesichtspunkt maafsgebend. Sie sind im Institute des Hrn. Geheimrath Helmholtz ausgeführt. Die Güte, mit der mein hochverehrter Lehrer mir seine Unterstützung zuwandte, verbindet mich ihm in unwandelbarer Dankbarkeit.

Ueber die Mischung der Spectralfarben.

1.

In den Untersuchungen der Hrn. Helmholtz und Maxwell über die Mischung der Spectralfarben [1]) liegt ein

1) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben. Pogg. Ann. Bd. 87, S. 15. Physiol. Optik. 279. 845.

Maxwell, *On the Theory of Compound Colours, and the Relations of the Colours of the Spectrum. Phil. Trans.* 1860. 57.

Widerspruch hinsichtlich des Verhaltens der Sättigung, welche die Mischfarben relativ zu den entsprechenden homogenen Farben des Spectrums zeigen. Durch die Sättigungsverhältnisse wird nun sowohl die Form der Farbentafel, als die Möglichkeit bestimmt, die physiologischen Grundfarben aus den Mischungsversuchen abzuleiten. Es war daher gerechtfertigt, sie zum Object einer neuen Untersuchung zu machen.

Der für Erperimentaluntersuchungen allgemein gültige Grundsatz, die Erscheinungen in den einfachst möglichen Abhängigkeiten darzustellen, verlangt die Mischung von zwei Spectralfarben. Diese Methode ist darum den Maxwell'schen Bestimmungen aus der Mischung dreier Spectralfarben zu Weifs vorzuziehen. Letztere führen nicht nur eine gröfsere Anzahl von Variabeln ein, sie impliciren auch die quantitative Bestimmung der Farben, während jene, soweit es sich nur um die allgemeine Form der Mannigfaltigkeit handelt, rein qualitativ möglich ist. Auf die Lichtstärken influencirt aber die ganze Reihe der vom Lichte durchstrahlten Medien in viel complicirterer Weise als auf die Qualitäten des Lichtes.

Aus diesem Gesichtspunkte entspringt unmittelbar die allgemeine Forderung der Versuche: Es sind zwei Farbenfelder, das eine gebildet aus einer homogenen Spectralfarbe, das andere gemischt aus zwei Spectralfarben, bei gleichem Farbentone und gleicher Helligkeit in ihrer Sättigung zu vergleichen. — Diese Prüfung ist über das ganze Feld der Combinationen zweier Spectralfarben, soweit in experimentellen Untersuchungen von solchen überall die Rede seyn kann, auszudehnen. Nur die complementären Farben fallen aus der Reihe. Aus leicht ersichtlichen Gründen ist dabei der subjectiven Methode der Vorzug zu geben.

Die Herstellung der Felder erreichte ich durch die folgende Anordnung (Fig. 1 Taf. III). Von einem feststehenden Spiegel reflectirt, fällt das diffuse Licht des Himmels durch die Spalten eines Schirmes S_1, welcher in eine Oeff-

nung des Fensterladens eingefügt ist, in das verdunkelte Beobachtungszimmer. Der Schirm enthält zwei übereinander befindliche verticale Spalten von 3 Cm. Höhe, welche, horizontal gegen einander beweglich, in beliebiger Entfernung von einander und beliebiger Breite eingestellt werden können. Der untere rechte Spalt (Fig. 1 *a* Taf. III, die eine schematische Andeutung von dem Schirme giebt) heifse s'_1, der obere linke s''_1. — In drei Meter Entfernung von S_1 sind Prisma und Linse aufgestellt, welche von s'_1 und s''_1 zwei spectrale Bilder entwerfen. Das Prisma *P* ist ein gleichseitiges Münchener Flintglasprisma, die Linse *L* eine achromatische Steinheil'sche Linse von 40 Cm. Brennweite. Hinter der Linse befindet sich ein Diaphragma *D*, dessen rechteckförmige Oeffnung in der Richtung der Breite mittels einer Schraube beliebig erweitert oder verengert werden kann. — Im Orte der spectralen Bilder steht der von Hrn. Helmholtz construirte und Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 3, sowie Physiol. Optik. S. 304 beschriebene Schirm S_2, dessen beide verticale Spalten s'_2 und s''_2 genannt seyn sollen; s'_2 sey, von der Rückseite des Schirmes gesehen, der rechte, s''_2 der linke. Auf der vordern Seite sind (wie in Fig. 1 *b* besonders gezeichnet) auf den versilberten Schlitten die zwei reinen Spectren σ_1 und σ_2 wahrzunehmen; sie liegen über einander, σ_1, das s'_1 entspricht oben, σ_2 dem Spalt σ''_1 entsprechend unten, und sind horizontal gegen einander verschoben: σ_1 von der Mittellinie gegen s''_2 und σ_2 gegen s'_2 hin.

Sind die Spalten s'_2 und s''_2 geöffnet, so fallen im Allgemeinen vier Spectralfarben durch dieselben; es kann aber mit Leichtigkeit die eine davon abgeblendet werden, so dafs jetzt, wie verlangt, drei homogene Farben für die Beobachtung zur Verfügung stehen. Diese treffen das Objectiv eines astronomischen Fernrohrs *F*, welches unmittelbar hinter S_2 auf das Diaphragma *D* eingestellt ist. Es vereinigt zunächst alle drei durch die Spalten gegangenen Farben in ein einziges Farbenfeld von der Form der Oeffnung des Diaphragma. Durch ein zwischen S_2 und das Objectiv des Fernrohrs pas-

send eingeschobenes, sehr schwach ablenkendes Prisma p (von 3^0 brechendem Winkel) kann aber immer eine solche Trennung derselben erzielt werden, dafs zwei Farbenfelder neben oder über einander erscheinen: das eine gemischt aus zwei Farben, das andere gebildet von der dritten Farbe. Unmittelbare Berührung beider wird durch Einstellung der Breite des Diaphragma D erreicht. — Sind durch die Lage und Breite von s'_1 und s''_1 die Spectren σ_1 und σ_2 gegeben, so hängt der Farbenton der Felder noch ab von dem Orte der Spalten s'_2 und s''_2 in den Spectren, und ihre Helligkeit von der Breite dieser Spalten. Beide, Farbenton und Helligkeit der drei homogenen Farben passend herauszufinden, ist die jedesmalige Aufgabe des Versuches. Ehe ich die Art, wie diese Bestimmung geschieht, näher bespreche, will ich einige Bemerkungen beifügen über die Bedingungen, welchen die einzelnen Theile der Zusammenstellung zu genügen haben.

Es kommt in der Anordnung Alles darauf an, möglichst homogene Spectralfarben zu gewinnen und den Farbenfeldern die möglichst zweckmäfsige Form für die Vergleichung zu geben. Die erste Forderung verlangt die Herstellung *reiner* Spectren und die Einstellung der Spalten s'_2 und s''_2 in den Ort derselben, parallel den Fraunhofer'schen Linien. Um jene zu erzielen, müssen die Spalten in S_1 schmal und vertical seyn; das Prisma P soll symmetrisch zu denselben, mit verticaler brechender Kante im Minimum der Ablenkung aufgestellt werden; die Linse L und das Diaphragma D sind symmetrisch in Beziehung auf die Symmetrieaxe der Spalten in S_1 und des Prisma P zu stellen, wenn man sich dieselbe durch das Prisma im Minimum der Ablenkung gebrochen denkt; die Oeffnung von D endlich darf nur den mittleren, nicht zerlegten Theil des Lichtbündels durchlassen. Diesen Bedingungen konnte ich theils durch Beurtheilung von blofsem Auge, theils durch die Benutzung von Reflexions- und Brechungsbildern in einer Weise Genüge leisten, welche für die vorliegenden Zwecke vollkom-

men befriedigt. — Die richtige Einstellung der Spalten des Schirmes S_2, in den Ort des Spectrums wird durch das Verschwinden der different farbigen Säume des Feldes erkannt, welches eine einzelne Farbe, durch einen Spalt fallend, liefert. Sehr zweckmäſsig controlirt man sie, indem man durch den Spalt hindurch mit einer passend gewählten Lupe einen Theil des Spectrums betrachtet. Die Fraunhofer'schen Linien müssen dann gleichzeitig mit den Rändern des Spaltes deutlich und parallel zu den letztern erscheinen, und bei Bewegung des Auges darf keine perspectivische Verschiebung beider gegen einander eintreten. Diese Beobachtung giebt gleichzeitig eine Controle für die Einstellung des Prisma ins Minimum der Ablenkung: die horizontalen und verticalen Linien des Spectrums müssen gleichzeitig deutlich gesehen werden. — Diffuses weiſses Licht, welches, von den Wänden oder Objecten des Zimmers reflectirt, gegen die optischen Apparate strömt, wurde durch Schirme möglichst abgehalten; Reflexionen des Lichts in den Apparaten selber (an der Rückfläche des Prisma und den metallischen Flächen des Schirmes S_2 und des Diaphragma) war durch Schwärzung der Theile vorgebeugt.

Die Beurtheilung der Farbenfelder verlangt die Berücksichtigung der folgenden Momente. Es ist bekannt, daſs ein farbiges Feld für eine feine Beurtheilung durchaus eine hinreichende scheinbare Gröſse haben muſs. Bei passender Wahl der Vergröſserung des Fernrohrs läſst sich dieſs auch für eine bescheidene Gröſse des Prisma P immer leicht erreichen. Die Helligkeit der Farbenfelder darf weder zu schwach noch blendend seyn. Groſse Tageshelligkeit ist immer am Günstigsten, da sich dann die Spalten am meisten verengern, also die Spectren am reinsten und die einzelnen Farben in den kleinsten Intervallen herstellen lassen; zu geringe Stärke des Tageslichtes darf keineswegs durch Erweiterung der Spalten compensirt werden. — Farbige Säume durch partielle Deckung beider Felder oder theilweises Auseinandertreten der beiden Farben des Mischfeldes sind durch sorgfältige Einstellung des Fernrohrs und zweckmäſsige Rich-

tung der brechenden Kante des Prisma p zu vermeiden. Prisma P und Linse L müssen von Ungleichartigkeiten oder Unreinigkeiten frei seyn, da sich alle in vergröſsertem Maaſsstabe als dunkle Flecke im Farbenfelde präsentiren.

Im Versuche sind vor Allem die drei willkürlich gewählten Spectralfarben zu gewinnen. Zur Bestimmung der sechs Gröſsen, welche ihre Farbentöne und Helligkeit ausdrücken, dienen Breite und Lage der vier Spalten. Da in S_2 zwei Farben immer durch denselben Spalt gehen, so sind zwei Paare von diesen 8 Veränderlichen von einander abhängig, ihre Zahl reducirt sich also auf 6, der nothwendigen und hinreichenden Anzahl. — Für die Einstellung der Spalten s'_2 und s''_2 im Spectrum wird in den meisten Fällen einfach das bloſse Auge genügen, indem man sich eben, ohne nähere Angaben zu beabsichtigen, einfach die Aufgabe stellt, zwei gewählte Farben zu einer dritten zu mischen. Wo es sich aber um die genauere Bestimmung des Ortes jener Farben im Spectrum, der relativen Lage zu den Fraunhofer'schen Linien oder der Wellenlänge, handelt, da ist ein complicirteres Verfahren nöthig, das unten näher besprochen wird.

Liegen die drei homogenen Farben in den Feldern vor, so ist man bei der eigentlichen Aufgabe angelangt, durch genaue Abstufung ihrer Lichtstärken, d. h. der vier Spaltbreiten, Farbenton und Helligkeit der Felder gleich zu machen. Ist dieſs erreicht, so kann die Sättigung beider verglichen werden. Bei diesem Verfahren sind, soll es übereinstimmende Resultate liefern, gewisse Vorsichtsmaaſsregeln zu beobachten. Dem beobachtenden Auge ist am Ocular des Fernrohrs eine feste und symmetrische Lage zu geben. Schwankt es hin und her, so tritt von der einen Farbe bald mehr bald weniger Licht durch die Pupille und die Farbenfelder variiren, ohne daſs objectiv etwas geändert worden wäre. Die Accommodation des Auges muſs sorgfältig der Mischfarbe angepaſst seyn; denn mit dem Auftreten von ausschlieſslichen Zerstreuungskreisen für die eine Farbe erscheint an dem Rande diese Farbe allein und

dann färbt sich gewöhnlich das ganze übrige Feld in der entsprechenden Farbe. Sowohl Nachbilder als Contrasterscheinungen sind wohl in Betracht zu ziehen. Ihr Einfluſs ergiebt sich meist leicht bei Wiederholung der Vergleichung in verschiedener Reihenfolge und kleinen Aenderungen der Lichtstärke einer der drei Farben. Subjective Erscheinungen mischen sich bisweilen bei engem Spalte in S_2 sehr störend in die Felder. Man kann ihnen durch etwas gröſsere Breite dieser Spalten, bei Verengerung derjenigen in S_1, einigermaaſsen begegnen. Die Verschiedenheit der Empfindung bei Aenderung des Ortes des Netzhautbildes ist schon hervorgehoben; sie sowohl als analoge Unterschiede in den Empfindungen beider Augen werden von den meisten Beobachtern, die beide aufmerksam vergleichen, sofort wahrgenommen.

Die Resultate dieser Beobachtungen sind die folgenden. Zunächst boten sich naturgemäſs die nahe beisammenliegenden Farben des Spectrums der Untersuchung dar. Für sie sind die Ergebnisse übersichtlich in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist dabei die Sättigung der Mischfarbe, wo keine Verminderung zu bemerken war, als spectral, wo aber eine solche sich zeigte, als weiſslich oder weiſs, je nach dem Grade der Verminderung, bezeichnet.

Componenten		Mischfarbe	Sättigung
Roth	Gelb	Orange	Spectral
Orange	Gelbgrün	Gelb	Spectral
Gelb	Grün	Gelbgrün	Weiſslich
Gelbgrün	Blaugrün	Grün	Weiſs
Grün	Cyan	Blaugrün	Weiſslich
Blaugrün	Indigo	Cyan	Spectral
Cyan	Violett	Indigo	Spectral

Diese Tabelle zeigt in den Sättigungsgraden der Mischfarben eine durchaus symmetrische Anordnung in Beziehung auf das Grün. *Alle Mischungen, wo Grün nicht auftritt, sind von demselben Sättigungsgrade wie die entsprechende Spectralfarbe; alle, wo es auftritt, zeigen eine Sättigungsverminderung und zwar ist diese klein, wenn Grün eine der*

Componenten bildet, *stärker*, *wenn es die Mischfarbe selbst ist*. Es geht daraus hervor, dafs das Grün jedenfalls eine ausgezeichnete Stellung in der Farbenreihe einnimmt.

Diefs zeigte sich auch in den Mischungen von Gelb und Blaugrün zu Grün oder Gelbgrün und von Cyan und Gelbgrün zu Grün oder Blaugrün, welche alle weifslich ausfielen. Ebenso in der jetzt sich ausschliefsenden Reihe von Mischungen, wo die Componenten weiter auseinander im Spectrum liegen. Die Resultate dieser Reihe sind in der folgenden Doppeltabelle zusammengestellt. Es ist darin unter Roth das äufserste gewöhnlich sichtbare Roth des Spectrum verstanden, unter Violett die Farbe zwischen den Linien *G* und *H*, unter Grün die Farbe zwischen *b* und *F*, etwas näher jener Linie, unter Gelbgrün die Farbe von *E* bis *b*, unter Blaugrün diejenige der blauen Seite von *F*. Diese Definitionen sollen aber zunächst nur approximativen Sinn haben.

Compon.	Mischfarbe	Sättigung	Compon.	Mischfarbe	Sättigung
Roth	Orange	Spectral	Violett	Indigo	Spectral
Gelbgrün	Gelb	Spectral	Blaugrün	Cyan	Spectral
Roth	Orange	Weifslich	Violett	Indigo	Weifslich
Grün	Gelb	Weifslich	Grün	Cyan	Weifslich
	Gelbgrün	Weifslich		Blaugrün	Weifslich

Die Beobachtungen, welche beide Tabellen enthalten, lassen sich so zusammenfassen: *Alle Farben von Roth bis Gelbgrün einerseits*, *alle vom Violett bis zum Blaugrün andererseits geben unter sich Mischfarben von der Sättigung der entsprechenden dazwischen liegenden Spectralfarben. Grün mit irgend einer Farbe gemischt giebt eine Sättigungsverminderung.*

Da die Farben der Enden des Spectrums sich wieder nähern, so waren zu den angeführten Mischungen noch die folgenden zu fügen.

Componenten		Mischfarbe	Sättigung
Violett	Orange	Roth	Weifslich
Roth	Cyan	Indigo	Weifslich
		Violett	Weifslich
Roth	Indigo	Violett	Weifslich

Die Mischfarben sind hier alle weifslich. Eine besondere Anmerkung verdient aber die Mischung von Roth und Indigo zu Violett. Die geringere Sättigung der Mischfarbe gegenüber dem homogenen Violett ist zwar deutlich herauszufinden; jedoch giebt es Fälle, wo die beiden Felder kaum von einander unterschieden werden können. Man befindet sich hier oft, wie auch schon Hr. Aubert erwähnt, in der eigenthümlichen Lage, dafs man zwar einen Unterschied der Felder sicher erkennt, aber nicht anzugeben weifs, ob er in der Sättigung oder in der Helligkeit oder im Farbentone liegt. Läfst er sich noch als der Helligkeit angehörend erkennen, und bringt man dann die Helligkeiten auf möglichste Gleichheit, so findet man die Mischfarbe deutlich weifslicher als die spectrale Farbe. Letzteres ist gerade bei den besten Tageshelligkeiten und bei der sorgfältigsten Vermeidung aller Nachbilder der Fall.

Ueberhaupt ist bei den Mischungen der dritten Tabelle eine sehr genaue Beobachtung der oben besprochenen Cautelen gefordert. Die erste und letzte derselben sind die schwierigsten von allen. Hier treten jene eigenthümlichen, von dem Schwanken der Accommodation bedingten Erscheinungen ganz besonders zu Tage. Von der einen Farbe mufs immer nur aufserordentlich wenig gewählt werden; der eine Spalt in S_2 wird daher sehr enge, so dafs die subjectiven Erscheinungen im Farbenfelde sehr begünstigt werden. Endlich könnte wohl ein psychischer Grund mit im Spiele seyn, der in dem Auftreten einer sehr reinen Grundfarbe in der Mischung läge. Sind ja doch Roth und Grünblau ebenfalls nur sehr schwer zu Weifs zu vereini-

gen, und entspricht ja die berühmteste Zusammenstellung der Farben, die Triade Roth, Grün, Violett der italienischen Maler, den drei Grundempfindungen.

Es wurde oben schon hervorgehoben, dafs eine Beobachtung strenge nur für das eine Auge Gültigkeit hat. Beispiele von Verschiedenheiten für meine beide Augen sind folgende. Eine Mischung von Roth und Gelbgrün, welche dem rechten Auge grün im Vergleich zu dem spectralen Gelb erschien, war für das linke zu roth. Eine Mischung von Violett und Blaugrün, welche das rechte Auge von dem spectralen Indigo nicht unterschied, erschien dem linken mehr cyanblau. Roth und Indigo, für das rechte Auge zusammengesetzt zu einem Violett, das im Farbentone dem spectralen gleich war, zeigten dem linken Auge eine Purpurnuance. Violett und Orange für das linke Auge zu Roth zusammengesetzt, boten dem rechten ein Rosa dar. Diese Unterschiede erklären sich unter der Annahme, dafs jedesmal die brechbareren Strahlen der Mischung vom Pigmente des rechten Auges weniger stark absorbirt werden, als von dem des linken.

Die obigen Beobachtungen weichen von den Resultaten, die Th. Young, Helmholtz und Maxwell gewonnen, einigermafsen ab.

Th. Young sagt [1]: »*It is certain, that the perfect sensations of yellow and of blue are produced respectively by mixtures of red and green and of green and violet light.*« Wenn auch Young, so viel mir bekannt ist, nirgends ausführliche Mittheilungen über Farbenmischungen gemacht, so ist doch aus der Bestimmtheit seines Ausdruckes, sowie aus der Aenderung der Wahl der Grundfarben in seiner zweiten Besprechung derselben zu schliefsen, dafs er seinen Satz auf eigene Versuche stützt, zumal da die Resultate seiner Vorgänger alle sehr von ihm abweichen [2]. Die Verschie-

1) Th. Young, *Lectures on natural philosophy I*, 439. 440.

2) Vergl. auch Herschel (*Light Art* 518) und Dove (Farbenlehre 34). Da die Annahme von Roth, Gelb und Blau als Grundfarben in der

denheit dieser Resultate Young's von den oben mitgetheilten, könnte davon herrühren, dafs seine Methode geringe Sättigungsunterschiede nicht zu erkennen erlaubte, oder dafs er in beiden Mischungen nicht ganz denselben Ton des Grün benutzt hat.

Die Abweichungen von den Beobachtungen des Hrn. Helmholtz [1]) bestehen darin, dafs ich eine Anzahl von Mischfarben weniger gesättigt fand. Doch beziehen sie sich nur auf sehr geringe Sättigungsverminderungen und sind wohl in der Kleinheit der Felder begründet, welche die Farben in den Versuchen des Hrn. Helmholtz besafsen.

Hr. Maxwell [2]) zieht aus seinen Farbentafeln zunächst den Schlufs: »*The orange and yellow of the spectrum are chromatically equivalent to mixtures of red and green. They are neither richer nor paler than the corresponding mixtures, and the only difference is that the mixture may be resolved by a prism, whereas the colour in the spectrum cannot be resolved. — In the same way the colours from the primary green to blue are chromatically identical with mixtures of these.*« Diefs schliefst um so weniger erhebliche Abweichungen von meinen Versuchen ein, als die Maxwell'schen Tafeln ganz deutlich eine Abrundung der Ecke *B* (namentlich in Fig. 4) zeigen; nur wäre die Krümmung hier etwas weniger brechbar. Hr. Maxwell zieht aber für die Enden des Spectrums den weitern Schlufs: »*the extreme ends of the spectrum are probably equivalent to mixtures of red and blue, but they are so feeble in illumination that experiments on the same plan with the rest can give no result,*

Abhandlung: »*On the theory of light and colours, read Nov.* 12. 1801«, die Annahme von Roth, Grün nnd Violett in den *Lectures* 1807 sich findet, so müssen die Versuche in dieses Intervall fallen.

2) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben Pogg. Ann. Bd. 87, S. 45. Müller's Archiv 1852. S. 461. Physiol. Optik S. 279. Die obige Vergleichung bezieht sich auf die Tabelle der letzteren Stelle.

3) Maxwell, *On the Theory of Compound Colours. Phil. Trans.* 1860. 57.

but they must be examined by some special method.« Wäre dieser Satz richtig, so würde er wesentliche Verschiedenheiten von meinen Resultaten involviren. Ich werde mir unten erlauben, näher auf die Discussion dieses Punktes einzugehen [1]).

2.

Die mitgetheilten Versuche führten zu dem Resultate, dafs das eigentliche Grün des Spectrums in allen Mischungen, mag die zweite Componente seyn, welche sie wolle, eine Sättigungsverminderung der Mischfarbe gegenüber der entsprechenden spectralen Farbe bedingt. Oben waren für die nähere Definition dieses Grün als Gränzen desselben die Fraunhofer'schen Linien *b* und *F* angenommen, ohne dafs übrigens nähere Genauigkeit damit beansprucht wurde. Es sollen jetzt diese Gränzen genau bestimmt werden.

Wird in der Mischung des Grün mit einer weniger brechbaren Farbe von den weniger brechbaren Tönen des Grün zu den brechbareren fortgeschritten, bei der Mischung mit einer brechbareren Farbe aber umgekehrt von den brechbareren Tönen zu den weniger brechbaren, so läfst sich die Aufgabe in präciser Fassung so ausdrücken: Es soll bestimmt werden, für welche Wellenlänge des Grün in jeder dieser Reihen die Sättigungsverminderung anfängt, merklich zu werden.

Ich wählte die Mischungen mit Roth und Violett zu Gelb und Cyan und ging dort von *E* aus über *b* gegen *F*, hier von *c* über *F* gegen *b* hin.

1) Es braucht der Widerspruch nicht hervorgehoben zu werden, in welchem die obigen Beobachtungen mit der fast allgemein angenommenen Regel stehen, dafs die Sättigungsverminderung der Mischfarbe in gewissem Sinne proportional sey der Entfernung der gemischten Farben im Spectrum. Interessant aber ist ihre Beziehung zu den Consequenzen, zu welchen die Theorie des Mitschwingens in den nervösen Organen schon ihre Begründer geführt hat: »dafs gar kein, einer homogenen Farbe identischer Farbenton durch Mischung erlangt werden kann.« Grailich, Wiener Sitzungsber. XII, Math. nat. Cl. 283.

Die Zusammenstellung des Apparates war ganz dieselbe, wie die oben beschriebene. Durch den einen Spalt des Schirmes S_2 fiel nur das Grün des einen Spectrums (die in ihn fallende Farbe des andern war abgeblendet), durch den andern Spalt fielen entweder Roth oder Violett von demselben Spectrum und Gelb oder Blau von dem andern. Ein Spalt war somit für das Grün allein zur Verfügung. Durch Drehen der verticalen Schraube seines Schlittens konnte er in stetigem Gange über die Töne des Grün verschoben werden. Beobachtete man dabei mit einer passend gewählten Lupe durch den Spalt die Partie des Spectrums, welche in ihn fiel, so konnte man leicht die dunkeln Linien derselben erkennen und so die Lage, welche der Spalt im Spectrum hatte, genau bestimmen.

In der ersten Versuchsreihe fiel durch den Spalt s''_2 das Grün des Spectrums σ_1, durch s'_2 das Roth von σ_1 und das Gelb von σ_2. Zunächst stand s''_2 im Gelbgrün, die Linie E war deutlich in ihm zu sehen. Die Mischfarbe konnte vom Auge nicht vom spectralen Gelb unterschieden werden. Ich verschob jetzt s''_2 successive ganz wenig gegen das Grün und brachte die beiden Farbenfelder jedesmal in Ton und Helligkeit zu möglichster Gleichheit, bis ich ein schwaches Weifslichwerden der Mischfarbe gegenüber dem spectralen Gelb bemerkte. War diefs der Fall, so konnte ich die Liniengruppe b mitten im Spalte wahrnehmen. Stellte ich nachher diese Linie auf den linken Rand des Spaltes ein — das Grün war dabei etwas weniger brechbar — so konnte ich keinen Unterschied in der Sättigung der Farbenfelder mehr wahrnehmen. Der Spalt s''_2 hatte dabei eine Weite von 0,5 Mm. Diese Bestimmung zeigte in Wiederholungen sehr gute Uebereinstimmung. Die Abweichungen waren immer nur solche, dafs ich entweder noch eine Spur von Sättigungsunterschied erkannte, wenn b am linken Bande des Spaltes war, oder erst eine solche, wenn b mit dem rechten sich deckte.

In der zweiten Versuchsreihe fiel durch den Spalt s'_2

das Grün des Spectrums σ_2, durch s''_2 Violett von σ_2 und Blau von σ_1. Zunächst stand s'_2 beträchtlich jenseits von F im Blaugrün: die Mischfarbe war dem spectralen Blau in jeder Beziehung ähnlich. Schob ich nun durch Drehen der verticalen Schraube den Spalt gegen F hin, bis ich eben eine Sättigungsabnahme bemerkte, so übernahm jetzt die Linie F genau die Rolle von b; auch hier waren die bei Wiederholungen eintretenden Schwankungen ganz analoge. Die Linie F bestimmt somit den Anfang des Weifslichwerdens der brechbareren Mischungen des Grün.

Es geht hieraus hervor, *dafs das Grün, welches bei Mischung mit irgend einer andern Farbe immer eine Sättigungsverminderung relativ zur entsprechenden Spectralfarbe bedingt, für meine Augen durch die Fraunhofer'schen Linien b und F begränzt ist, somit das Intervall von* 517,1 *bis* 486,0 *Milliontel Millimeter Wellenlänge umfafst.*

Für die Beurtheilung der Genauigkeit dieser Bestimmung will ich anführen, dafs, wie sich aus der Spaltweite und dem Abstande von b und F leicht berechnen liefs, die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen eine Einheit der Wellenlänge nicht überschritten haben. Auch mag beigefügt seyn, dafs ich für die beiden Augen keinen Unterschied in der Lage der Gränzen bemerkt habe.

Diese Bestimmung giebt die Sättigungsverhältnisse, wie sie das Auge in Wirklichkeit unterscheidet und ist eben darum an eine Eigenthümlichkeit desselben gebunden, die hier noch hervorzuheben ist. Das Auge unterscheidet nämlich nur endliche Grade der Sättigung. Die obigen Ergebnisse sagen dabei strenge nur: Bei Mischung von Roth mit successive brechbareren Tönen des Gelbgrün und von Violett mit immer weniger brechbaren Tönen des Blaugrün wird dort bei b, hier bei F dieser endliche Grad des Sättigungsunterschiedes überschritten und darum vom Auge eben wahrgenommen. Nun ist bekannt, dafs dieser Werth selber mit der Farbe wechselt. Daraus folgt, dafs die Bestimmungen von b und F nicht ganz gleichwerthig sind. Letzteres ent-

spricht einer geringeren Menge von beigemischtem Weifs als ersteres. Auf gleiche Mengen des hinzuzufügenden Weifs reducirt, würde somit die untere Gränze etwas näher gegen *E* hinfallen. —

Werden in den Mischungen des Grün mit Roth von *b* an successive brechbarere und brechbarere Töne, in den Mischungen mit Violett von *F* an stetig weniger brechbare Töne gewählt, so nimmt die Sättigungsverminderung je von Null an continuirlich zu, bis sie dort bei der Complementärfarbe des Roth, hier bei derjenigen des Violett zu reinem Weifs führt. Daraus folgt, dafs zwischen *b* und *F* eine Wellenlänge existiren mufs, welche gleiche Sättigungsabnahme für beide Mischungen giebt. Wird der Begriff Sättigungsverminderung in dem weitern Sinne, der ihn unabhängig von der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges macht, gefafst, so läfst sich dieser Farbenton als diejenige Wellenlänge des Grün definiren, welche mit Roth und Violett zwei Mischfarben erzeugt, die aus den entsprechenden Farben des Spectrums durch Addition derselben Menge Weifs erhalten werden können. — Wählt man die Mischfarben so, dafs sie gleiche Stellung zu den zu mischenden Farben haben, so gewinnt dieser Ton des Grün, welches für beide *keinen Unterschied* in der Sättigungsabnahme giebt, eine gewisse Analogie zu einem ideellen Tone des Grün, der für beide keine Sättigungsabnahme bedingt, und wird damit für die theoretischen Betrachtungen von Wichtigkeit. Es ist der grüne Ton, der mit der gröfsten relativen Menge Purpur Weifs giebt, steht also dem Roth und Violett zur Seite, die mit der gröfsten relativen Menge Blaugrün und Gelb Weifs erzeugen.

Die Bestimmung dieses Farbentones beruht aufser auf der willkührlichen Wahl von Violett und Roth als Farben mit denen er gemischt werden soll, noch auf der Wahl der Mischfarben, welche je ein bestimmtes Verhältnifs in den Abständen von den Componenten implicirt. Diefs macht eine genaue Ermittelung durchaus unmöglich; doch kann wenigstens annähernd eine solche versucht werden, wenn

man jenen Lagen der Mischfarben wahrscheinliche Werthe beilegt. Da die Sättigungsverminderung einer Farbe durch Beimischung einer gewissen Quantität Weifs, von der Helligkeit der Farbe wesentlich mit abhängt, so setzen die obigen Betrachtungen gleiche Helligkeiten der Mischfarben voraus. Diese Gleichheit ist nun wieder im Allgemeinen nicht strenge zu erreichen, sie konnte aber doch im Versuche als annähernd erfüllt betrachtet werden. Als Mischfarben wählte ich nämlich Gelbgrün und Blaugrün, den Linien *b* und *F* entsprechend. In den grünen Tönen des Spectrums ändert sich aber die Helligkeit nicht auffallend, sie durfte also für *b* und *F* als gleich betrachtet werden. Dann entsprach im Versuche der Gleichheit der Helligkeiten Gleichheit der Spaltbreiten.

Ich stellte nun nach einander zwei Paare von Mischungen dar; das eine war eine Mischung von Roth mit Grün und eine solche aus Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie *b* mit Weifs; das andere war gebildet aus Violett, welches mit Grün, und aus Blaugrün (*F*), welches mit Weifs gemischt war. Das homogene Blaugrün hatte dieselbe Helligkeit wie das homogene Gelbgrün, und die Menge des Weifs war für beide dieselbe. Die Felder jedes Paares wurden auf gleiche Helligkeit und gleichen Farbenton gebracht; in dem einen Paare war aufserdem Gleichheit der Sättigung durch passende Wahl des Weifs erzielt. Es war dasjenige Grün zu finden, für welches jetzt auch in dem andern Paare Gleichheit der Sättigung existirte.

Hierzu diente mir die folgende Modification der früheren Versuchsanordnung. Der Schirm S_1 war ersetzt durch einen zweiten mit drei analogen verticalen Spalten von je 2 Cm. Höhe, die immer leicht in eine solche Stellung zu bringen waren, dafs durch den einen Spalt des Schirmes S_2 Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie *b*, Blaugrün von derjenigen der Linie *F* und ein dazwischen liegendes Grün fielen; der andere Spalt des Schirmes S_2 war dann disponibel für Roth oder Violett. S_1 enthielt nun weiter einen linearen Spalt *w* von der Länge der drei ersten zusammen,

bestimmt, das in die Mischungen eingehende Weifs zu liefern. Hierzu war seitlich von dem Prisma *P*, ganz in der Nähe desselben, ein Spiegel so aufgestellt, dafs die von *w* ausgegangenen Lichtstrahlen erst an ihm, dann an der zweiten brechenden Fläche des Prismas reflectirt wurden. Auf dem Schirme S_2 zeigte sich aufser den drei Spectren — ein Schirm, senkrecht zu S_1, verhinderte, dafs *w* auf S_2 ein viertes Spectrum erzeugte — ein lineares weifses Bild von einer Höhe, die gleich ist der Summe der Breiten jener drei. Durch passende Lage des Spiegels wurde dieses weifse Bild mit den Linien *b* und *F*, welche dann seine beiden Enden bildeten, zur Deckung gebracht.

Im Versuche waren zunächst das Grün der Linie *b* und ein weifses lineares Bild von der Gröfse dieser Linie und sie deckend (hierzu war *w* von oben her hinreichend zugedeckt) benutzt; sie bildeten, durch ein Prisma schwach abgelenkt, das eine Farbenfeld. Mit ihnen zusammen fiel das Grün des mittleren Spectrums σ_2 durch den Spalt s''_2, während s'_2 auf das Roth desselben Spectrums eingestellt war. Waren Farbentöne, Helligkeiten und Sättigungsgrade der Felder gleichgemacht, so wurde s'_2 an die Stelle von s''_2 gebracht, was sich durch Beobachtung des linearen weifsen Bildes oder einer der Linien *b* und *F* sehr genau erreichen liefs. s'_2 und s''_1 erhielten gleiche Breiten mit s''_2 und s'_1. Wurde dann noch *w* ebenso weit von unten her zugedeckt, wie vorher von oben und s''_2 auf Violett eingestellt, so waren die beiden andern Felder gewonnen. Das zusammengesetzte Blaugrün wurde dem mit Weifs gemischten in Ton und Helligkeit möglichst ähnlich gemacht, und hierauf die Sättigung beider verglichen. Im Allgemeinen fällt diese nicht gleich aus. Der Ton des Grün und die Menge des Weifs werden alsdann zweckentsprechend geändert und Gleichheit der Felder hergestellt. Die Controle mufs jetzt in umgekehrter Reihenfolge mit der ersten Mischung angestellt und das Verfahren so lange fortgesetzt werden, bis für dasselbe Grün und dieselbe Menge Weifs beide Paare der Mischfelder Gleichheit der Sättigung zeigen.

War diefs erreicht, so wurden die dunkeln Linien des bestimmten grünen Tones mikroskopisch beobachtet; sie lassen sich, wenn s''_1 sorgfältig symmetrisch verengert worden war, im Spalte des Schirmes S_2 mit grofser Deutlichkeit wahrnehmen. Wenn zum Voraus alle Linien, die bei sehr weitem Spalte in S_2 zwischen *b* und *F* erkannt werden konnten, aufgezeichnet waren, so war die sichtbare Gruppe sofort bestimmt. Aufserdem wurde durch eine kleine, sich leicht ergebende Reihe von Ablesungen an der Scala des Schirmes der Ort ermittelt, den der Spalt in dem Zwischenraume zwischen den Linien *b* und *F* einnahm. Mit Hülfe dieser Beobachtungen liefs sich die Liniengruppe des grünen Tones in den Kirchhoff'schen Tafeln mit Sicherheit wiederfinden. Dann konnten den Tabellen von Ditscheiner[1]) die Wellenlängen für dieselben sofort entnommen werden.

Das System von Linien, das ich zwischen *b* und *F* wahrnahm, habe ich in Fig. 3 Taf. III wiederzugeben versucht; die relative Lage der Linien ist dieselbe wie in der Taf. II des Hrn. Kirchhoff, nur sind die Entfernungen im Verhältnifs von 10 : 1 reducirt. Die specielle Gruppe, die ich in drei Versuchen bis auf sehr geringe Abweichungen der Lage immer im Spalte erkannte, ist mit Gr bezeichnet. Diese drei Linienpaare entsprechen den folgenden Linien der Kirchhoff'schen Tabelle II:

1867,1	1834,3 und 1833,4	1750,4
1854,9	1821,4 und 1818,7	1737,7.

Die Tabellen von Ditscheiner ergeben dafür folgende Wellenlängen in Milliontel Millimeter:

501,7	504,0	509,7
502,7	—	510,9.

Das Mittel aus dem ersten und letzten dieser Werthe, das als *wahrscheinlicher Werth der gesuchten Wellenlänge des Grün* dienen mag, ist 506,3.

Die Abstände dieses Ortes von den Linien *b* und *F* sind 10,8 und 20,3 Wellenlängen, *weichen also kaum erheblich*

1) Ditscheiner, Wiener Sitzungsber. 1864. L. II. 296.

von dem Verhältniſs 1 : 2 *ab.* Ich habe schon hervorgehoben, daſs dieser Werth nur als ein näherungsweise bestimmter betrachtet werden darf.

(Schluſs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus.*

(Mit Genehmigung der Kgl. Akad. d. Wiss. aus den Abhandl. f. 1869.)

Die folgende Abhandlung war nicht zur Aufnahme in diese Annalen bestimmt; denn da kurze Auszüge davon sich bereits Bd. CXXXVIII, S. 174 und 333 befinden, so war anzunehmen, daſs diejenigen, welche sich für die Ausführung der Versuche interessiren, diese in den Denkschriften der Akademie nachsehen würden. Indessen hat Hr. Prof. Knoblauch in Halle, ohne die Zusendung eines Abzuges dieser Abhandlung abzuwarten, dessen Vollendung durch unverschuldete Umstände bis zum Januar d. J. sich verzögert hatte, neue Versuche zur Widerlegung der darin enthaltenen Thatsachen im Januarheft dieser Annalen veröffentlicht; und deshalb schien es wünschenswerth, allen Lesern derselben Gelegenheit zu geben, die ausführliche Arbeit kennen zu lernen, um sie in den Stand zu setzen, zu beurtheilen, ob die von Hrn. K. angestellten neuen Versuche mit Steinsalz, das durch eine Alkoholflamme oder eine nicht leuchtende Gasflamme erwärmt war, die beide gewiſs andere als Steinsalzwärme aussenden, ihn zu dem Ausspruch berechtigen: daſs ich mich getäuscht habe (S. 153).

I. Ueber Emission und Absorption.

Einleitung.

Das Steinsalz läſst, wie Melloni[1]) behauptet, wenn es vollkommen klar ist, alle Wärme, die darauf fällt und nicht reflectirt wird, hindurch, auch soll dasselbe alle noch so verschiedenen Arten von Wärme gleich gut hindurch lassen. Gegen diese Behauptung sind zwar die HHrn. La Pro-

1) *Thermochrose p.* 166. *Annales de Chim. LV, p.* 355. Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 401.

vostaye und Desains[1]) aufgetreten und es ist viel darüber gestritten worden[2]), allein Melloni hat dieselbe aufrecht erhalten, und vor nicht langer Zeit hat Hr. Knoblauch[3]), gestützt auf neue Versuche, dieselbe als wohl begründet hingestellt. Danach würde das Steinsalz, da es alle Arten von Wärme durchläfst, folglich sehr wenig oder nichts davon absorbirt, sich für die Wärme verhalten wie eine absolut oder fast durchsichtige, farblose Substanz für das Licht. Da aber das Emissionsvermögen eines Körpers sich ebenso wie sein Absorptionsvermögen verhält, so würde die Emission der Wärme von Steinsalz entweder gleich Null, oder doch jedenfalls sehr klein sein. Als ich jedoch auf der polirten Wand eines Blechwürfels, der durch Wasserdämpfe auf 100° C. erhalten wurde, eine Steinsalzplatte von 5mm Dicke befestigte, nahm die Ausstrahlung im Verhältnifs von 31 zu 75 zu, war also 2½mal so grofs als die des Metalls allein; sie war sogar noch gröfser, da die Temperatur der äufseren ausstrahlenden Fläche des Steinsalzes offenbar niedriger als die der Metallfläche war, von der sie ihre Wärme erhielt. Diefs Resultat war besonders auffallend. Denn da die Metalle die Wärme gar nicht oder nur in sehr dünnen Schichten hindurchlassen, und alle zu ihnen gelangende Wärme, in so fern sie sie nicht zurückwerfen, absorbiren, so hätte man erwarten sollen, dafs sie jedenfalls mehr ausstrahlen als das Steinsalz, das nach Melloni wenig oder gar keine Wärme absorbirt.

Der erwähnte Versuch ist jedoch zusammengesetzter Natur, denn man erhält die Wärme des Steinsalzes zusammen mit der des Metalls. Auch zeigte sich, dafs, wenn man dieselbe Steinsalzplatte vor der geschwärzten Würfelfläche anbrachte, das Verhalten ein ganz anderes war[4]). Es wurde

1) *Comptes rendus* XXXVI. 84.
2) *Ibid.* 713. 1073. XXXVII. 293. 599. 669.
3) Pogg Ann. Bd. CXX, S. 177.
4) Auch die HH. De la Provostaye und Desains haben Versuche mit Steinsalz auf schwarzem Papier ausgeführt. *Comptes rend.* XXXVI. *p.* 84.

dann eine geringere Wärmemenge ausgestrahlt als von der geschwärzten Fläche allein. Das Steinsalz absorbirt daher von den Strahlen der geschwärzten Fläche mehr als es selbst ausstrahlt, wogegen es von der geringen Menge, welche das polirte Metall ausstrahlt, mehr durchzulassen scheint als es selbst aussendet. Doch wird später gezeigt werden, dafs die hintere Platte noch einen anderen Einflufs übt.

Will man die Wärmestrahlung des Steinsalzes allein haben, so darf man keinen Körper dahinter anbringen, der gleichzeitig Wärme ausstrahlt. Dergleichen Versuche hat Hr. Balfour Stewart schon vor längerer Zeit ausgeführt und in einer Abhandlung beschrieben, welche den Titel führt *An Account of some Experiments on Radiant Heat, involving an extension of Prevost's Theory of Exchanges.* Dieselbe ist in der *Royal Society of Edinburgh* am 15. März 1858 vorgetragen und im 22. Bande der *Transactions* dieser Gesellschaft abgedruckt. Später, als Kirchhoff's Untersuchungen über das Sonnenspektrum in den Schriften dieser Akademie erschienen waren, hat Hr. Balfour Stewart seine Resultate, mit Rücksicht auf die Kirchhoff'sche Untersuchung nochmals in dem *Report of the British Association for* 1861, *p.* 97 veröffentlicht.

Hr. Stewart erwärmte die Platten, deren Ausstrahlung er untersuchen wollte, in einem Kasten aus Blech, der doppelte Wände hatte, zwischen denen sich kochendes Wasser befand, und der mit einem doppelten Deckel versehen war. Für jede Beobachtung wurde die zu untersuchende Platte herausgenommen und hinter einem Diaphragma so befestigt, dafs die Seite derselben die auf dem Boden des Kastens gelegen hatte, ihre Wärme durch das Diaphragma gegen die Thermosäule strahlte.

Es ist auffallend, dafs diese, durch ihre Resultate und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen sehr interessante Arbeit nicht in dem Maafse beachtet worden ist, wie sie es nach meiner Ansicht verdiente.

Im Jahre 1866 hat Hr. Tyndall eine Abhandlung über

Radiation und Absorption veröffentlicht [1]), in der die von sehr verschiedenen Substanzen ausgestrahlten Wärmemengen mit einander verglichen sind. Obgleich ihm die Methode des Hrn. Balfour Stewart bekannt war, zog Hr. Tyndall doch vor, die Substanzen, deren Ausstrahlung er untersuchen wollte, in Pulverform auf die eine Seite eines Würfels aufzubringen, indem er sie theils mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff darauf befestigte, theils sie durch Elektricität daran haften machte.

Um die Ausstrahlung des Steinsalzes allein zu erhalten, mufs man, wie schon bemerkt, vermeiden es auf einem andern Körper zu befestigen. Man kann es daher nicht in Pulverform anwenden. Zwar haben die HHrn. De la Provostaye und Desains [2]) gefunden, dafs Kienrufs und Zinnober nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschiedene Wärme ausstrahlen; Melloni [3]) dagegen behauptet, dafs sehr feine Pulver von Kalk und Lampenschwarz gleiches Ausstrahlungsvermögen besitzen; und Masson und Courtépée [4]) wollen sogar gefunden haben, dafs alle Körper im Zustande hinreichender Feinheit z. B. als chemische Präcipitate das gleiche Ausstrahlungsvermögen wie Lampenschwarz besitzen. Hr. Tyndall [5]) hat jedoch zu diesen Versuchen bemerkt, dafs die beobachtete Gleichheit der Ausstrahlung davon herrührt, dafs die Pulver mittelst einer Auflösung von Gummi auf die Würfelfläche gebracht worden sind und dafs die dünne Schicht von Gummi alle Theile nach dem Trocknen überzogen habe und der eigentlich ausstrahlende Körper gewesen sey. Indefs wenn diese Bemerkung auch zutreffend seyn mag, so schien es doch nothwendig, bei den folgenden Versuchen die Anwendung von Pulver zu vermeiden und den ausstrahlenden Körper als Platte aus möglichst reinem Material, und vollkommen polirt anzuwenden.

1) *Philos. Transactions for* 1866. 83.
2) *Comptes rendus XXXIV*. 951. Pogg. Annal. LXXXVI. 464.
3) *Thermochrose* 98.
4) *Comptes rendus XXV*. 936.
5) *Phil. Transactions for* 1866. *p*. 85.

Beschreibung der Versuche.

Die Erwärmung der Platten geschah in einem Luftstrom, zu welchem Ende sie mittelst feiner Platindrähte über einer Vorrichtung von folgender Construction aufgehängt wurden. Aus einem horizontalen Rohr von 100^{mm} Länge, *s* Fig. 7 Taf. III, brannten 50 kleine Glasflammen, die eine Reihe bildeten. Statt derselben wurden später acht Bunsen'sche Brenner angewendet, die in einer Reihe dicht nebeneinander befestigt waren, wie sie Fig. 8 Taf. III *ss* angedeutet sind. Ein nicht verzinntes Eisenblech war in Form von *cde* Fig. 7 Taf. III gebogen, und stand so über den Flammen, dafs der obere Theil desselben stark erwärmt wurde, die Produkte der Verbrennung aber nur nach den beiden Seiten entweichen konnten; es war 24^{cm} breit. Ueber diesem Blech befand sich ein zweites von ganz ähnlicher Gestalt, jedoch nur 18^{cm} breit. Das letztere hatte in der Mitte, oben an seiner höchsten Stelle bei *fg* eine Oeffnung von 15^{mm} Breite und 60^{mm} Länge, und der Zwischenraum zwischen beiden Blechen betrug überall 8^{mm}. In diesen Zwischenraum trat die Luft des Zimmers von allen Seiten ein, wurde in demselben erwärmt und stieg aus der Oeffnung *fg* in die Höhe. Um zu verhüten, dafs die Produkte der Verbrennung sich der aufsteigenden Luft beimischten, war das untere, unmittelbar über den Flammen befindliche Blech breiter als das obere, so dafs es auf jeder Seite 3^{cm} hervorragte.

Die ganze Vorrichtung war auf einer Platte befestigt, auf der aufserdem noch eine senkrechte Stange *hk* mit einem horizontalen, verstellbaren Arm *h* angebracht war. An diesem wurden Platinadrähte *op* und *qr* befestigt, welche die zu erwärmende Platte *pr* trugen, so dafs dieser höher oder niedriger und genau über die Mitte der Oeffnung *fg* mittelst des Armes *h* befestigt werden konnte. Neben der Platte und zwar in derselben Ebene mit ihr, befand sich noch ein Thermometer in unveränderter Stellung über der Oeffnung *fg*. Sorgt man dafür, dafs in dem Zimmer, in welchem dieser Heizapparat, den man mit dem Namen *Aerolampe* bezeichnen könnte, sich befindet, Luftströmungen

möglichst vermieden werden, so behält das Thermometer, nachdem es einen bestimmten Stand erreicht hat, denselben mit sehr geringen, nur wenige Grade betragenden Schwankungen, und die daneben befindliche Platte erreicht eine so constante Temperatur, dafs ihre Strahlung gegen die Thermosäule nach Verlauf einer Stunde einen kaum um ein oder zwei Scalentheile veränderten Ausschlag des Galvanometers hervorbringt.

Vor der Platte war, 10^{cm} davon entfernt, ein doppelter Metallschirm *AB* angebracht, der mit einem Diaphragma von 16^{mm} im Quadrat versehen war, dessen Mittelpunkt mit dem der Platte in einer Horizontalen lag. Zwischen Platte und Diaphragma befand sich noch ein beweglicher Doppelschirm *FG* ohne Diaphragma, der nur während der Beobachtung entfernt wurde. Um diesen mit Leichtigkeit bewegen zu können, war er an einem Draht befestigt, an dem er in die Höhe gezogen wurde. Er war hinreichend grofs, um den Schirm mit dem Diaphragma gegen die Erwärmung durch den Heizapparat zu schützen, mufste aber zu dem Ende öfter mit einem zweiten ähnlichen Schirm vertauscht werden.

Hinter dem ersten Diaphragma stand in einem Abstand von 16^{cm} ein anderer Doppelschirm *CD* mit einem ganz gleichen Diaphragma und hinter diesem war die Thermosäule aufgestellt. Sie war mit einem Conus versehn und befand sich mit diesem in einem kleinen Kasten *HIK* aus Glasplatten, aus dem nur die Oeffnung des Conus hervorragte. Da dieser Schutz gegen die Bewegung der Luft nicht genügte, so war dieser Glaskasten wieder mit einem gröfseren Kasten aus Pappe *CDLM* umgeben, in dem keine andere Oeffnung befindlich war als das Diaphragma des zweiten Schirms *CD*, der die eine Wand des Kastens bildete.

Durch die zweifachen Diaphragmen war erreicht, dafs alle Strahlen nahe parallel zur Säule gelangten, deren berufste Fläche sich 24^{cm} hinter dem zweiten Diaphragma *m* befand, in Summa folglich 50^{cm} von der ausstrahlenden Platte entfernt war. Da die zur Ausstrahlung benutzten Platten stets viel gröfser als die Diaphragmen waren, so brauchten sie nicht alle von gleicher Gröfse zu seyn, denn

es gelangte immer nur die Wärme von dem mittleren Theil derselben zur Säule.

Als Galvanometer wurde das früher beschriebene [1]) mit Doppelnadel und Spiegel benutzt, das mittelst eines Fernrohrs aus 3 Meter Entfernung abgelesen wurde. Bei dieser Art der Beobachtung kann man, wie dort gezeigt worden, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, die beobachteten Ausschläge den Wärmemengen proportional setzen.

Bei den folgenden Versuchen war die Temperatur des Luftstroms, der zur Erwärmung der Platte diente, gewöhnlich 150° C. War in diesem Luftstrom keine Platte befindlich, so fand auch nicht die geringste Erwärmung der Thermosäule statt. Auch wenn aus einem Kolben mit kochendem Wasser ein Strom von Wasserdampf mittelst eines Rohres zwischen die Bleche *cde* und *fgh* geleitet wurde, oder wenn Schwämme, getränkt mit Wasser, zwischen diese gebracht wurden, wobei der aufsteigende Luftstrom viel mehr Dämpfe enthielt als zur Sättigung der Luft bei mittlerer Temperatur erforderlich waren, trat keine oder eine so schwache Erwärmung ein, dafs der Ausschlag des Galvanometers höchstens 2^{mm} betrug. Es ist diefs ein neuer Beweis dafür, dafs die feuchte Luft nicht merklich mehr Wärme ausstrahlt als trockne und daher auch nicht mehr absorbirt als diese.

Auf diese Weise war aber auch dargethan, dafs, wenn sich eine Platte in dem Luftstrom der Lampe befand, die Erwärmung der Säule nur von dieser Platte und nicht von der warmen Luft herrührte.

Zunächst wurde nun die Ausstrahlung von einigen bis zu derselben Temperatur von 150° C. erhitzten Platten mit einander verglichen. Die gefundenen Werthe standen in folgendem Verhältnifs:

Eine geschwärzte Metall- (Silber) Platte	100
» Glasplatte 2^{mm} dick	64
» Flufsspathplatte 10^{mm} dick	45,5
» Sylvinplatte 3^{mm} dick	17
» Steinsalzplatte 3^{mm} dick	13
» Silberplatte 1^{mm} dick polirt	9,7.

1) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 577.

Als hierauf die Steinsalzplatte auf der polirten Silberplatte befestigt wurde, betrug die Ausstrahlung von beiden bei derselben Temperatur bedeutend mehr als die Summe der Ausstrahlungen der beiden einzelnen Platten, nämlich 41 Proc. von der Wärme, welche die geschwärzte Silberplatte ausstrahlte. Diese grofse Vermehrung konnte nur davon herrühren, dafs die von der Hinterfläche der Steinsalzplatte ausgesandte Wärme von der Silberplatte reflectirt wurde und durch die Steinsalzplatte hindurch zur Säule gelangte, wobei auch die Temperatur der Steinsalzplatte selbst sich steigerte. Dafs es sich so verhielt, wurde dadurch bestätigt, dafs die Silberplatte, wenn sie von der Steinsalzplatte getrennt, in verschiedenen Entfernungen hinter derselben aufgestellt wurde, ähnliche Steigerungen der Ausstrahlung bewirkte. In diesen Fällen, wo der Abstand der beiden Platten mehr als 1^{mm} betrug, war die Silberplatte durchaus nicht warm und konnte daher nur durch Reflexion wirken. Wurde sie geschwärzt und in derselben Entfernung angebracht, so war die Menge der aus der Steinsalzplatte hervorgehenden Wärme zwar auch gröfser als in dem Falle, wo die Platte nicht vorhanden war, doch war die Steigerung durch die geschwärzte Platte viel geringer als durch die polirte, woraus wiederum hervorgeht, dafs die Metallplatte durch Reflexion zur Erwärmung beitrug.

Es ergiebt sich hieraus wie nothwendig es ist, darauf zu achten, dafs bei der Ausstrahlung diathermaner Substanzen alle Reflexionen so viel als irgend möglich vermieden werden.

Hiernach ist auch die oben erwähnte gröfsere Ausstrahlung, welche eintrat, wenn vor der polirten Würfelfläche eine Steinsalzplatte befestigt war, eine Folge der Reflexion gewesen. Dennoch ist, wie angeführt worden, die Ausstrahlung des Steinsalzes auch ohne alle Reflexion gröfser als die des polirten Metalls.

Absorption der Wärme durch diathermane Körper.

Die folgenden Versuche sind unternommen, um zu erfahren, in wie weit diathermane Substanzen die Wärme, die

sie ausstrahlen, in höherem Maafse absorbiren, als die von anderen Körpern ausgestrahlte.

Die Beantwortung dieser Frage bietet ein besonderes Interesse. Bekanntlich hat Hr. Kirchhoff den Satz ausgesprochen [1]), dafs bei allen Körpern das Verhältnifs zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen bei derselben Temperatur für jede Strahlengattung das gleiche sey. Gleich im Beginn dieser Versuche hatte sich gezeigt, dafs das Steinsalz die Wärme, die es ausstrahlt, vorzugsweise absorbirt, daraus war zu schliefsen, dafs das erwähnte Gesetz, selbst bei Verschiedenheit der Temperatur des ausstrahlenden und des absorbirenden Körpers, noch Anwendung findet, denn die ausstrahlende Steinsalzplatte war, wie bei allen Versuchen über Wärmestrahlung, von höherer Temperatur, als die bestrahlte.

Um zu untersuchen, in wie weit auch bei anderen Substanzen ein ähnliches Verhalten stattfindet, bedurfte es zunächst einer Anzahl solcher Substanzen, die sowohl als Ausstrahler wie als Absorbenten benutzt werden konnten, und zwar mufsten dieselben zu den Diathermanen gehören, denn nur bei diesen war ein Erfolg zu erwarten.

Die Zahl der Substanzen aber, die sich hierfür eignen, ist aufserordentlich klein. Denn Glühhitze kann bei diesen Versuchen nicht angewendet werden, weil es kaum möglich ist, die Körper bei so hoher Temperatur constant zu erhalten. Aufserdem würde auch die Ausstrahlung von glühenden Körpern defshalb zu keinem Resultate führen, weil die Wärme sich ähnlich wie das Licht verhält. Wie nämlich in höheren Temperaturen alle festen Körper das gleiche Licht, roth oder weifs aussenden, so vermindern sich auch durch Hinzutreten neuer Wellenlängen die charakteristischen Verschiedenheiten der Wärme in der Glühhitze. Das Erbium sendet zwar, wie Bunsen [2]) gefunden hat, auch im festen Zustande ganz bestimmte Farben oder Wellenlängen aus, indefs ist diefs der einzige bis jetzt bekannte feste Körper, der sich so verhält.

1) Untersuchungen über das Sonnenspektrum, 2. Aufl., S. 24.

2) Liebig und Wöhler, Annalen der Chemie Bd. CXXXVIII, S. 13.

Die Wärme von dunkler Quelle wird aber nur von einer sehr kleinen Anzahl von Substanzen durchgelassen. Melloni [1]) hat von der Wärme, die ein Kupfer-Würfel von 100° C. ausstrahlte, einen gröfseren Durchgang bei Steinsalz, Schwefel und Flufsspath beobachtet. Quarz liefs davon nur 3 Proc. hindurch. Von der Wärme des bis 400° C. erwärmten Kupfers liefsen, aufser den genannten, auch Beryll und Topaz 13 bis 14 Proc. hindurch, Quarz, Glas und Doppelspath dagegen nicht mehr als 6 Proc.

Zu diesen wenigen Substanzen ist in neuerer Zeit noch der Sylvin gekommen, der die dunkle Wärme nahe so gut durchläfst wie Steinsalz.

Ferner ist es möglich gewesen für die folgenden Versuche auch Platten von Chlorsilber und von Bromsilber anzuwenden. Hr. Dr. Schultz, dessen Unterstützung ich mich bei dieser Untersuchung zu erfreuen hatte, hat sich auf meine Veranlassung mit der Herstellung von Platten aus diesen Substanzen beschäftigt, und es ist ihm gelungen, aus beiden vollkommen klare, durchscheinende Platten auf folgende Weise zu erhalten.

Der vollständig getrocknete und vor der Einwirkung des Tageslichts geschützte Niederschlag wurde auf eine genau horizontal liegende Platte aus sehr dünnem, sogenannten Birmingham Glas (aus dem man Deckgläser für mikroskopische Beobachtungen zu schneiden pflegt) gebracht und mit einer zweiten ähnlichen Platte bedeckt. Diese Platten wurden, sowohl von oben als von unten, mittelst starker Bunsen'scher Brenner erhitzt, bis das Silberpräparat schmolz. Es ist schwierig die geschmolzenen Platten frei von Luftblasen zu erhalten, jedoch gelingt diefs mit Anwendung gewisser Handgriffe. Nach dem Erkalten, das sehr langsam geschehen mufs, haftet die geschmolzene Masse an den Glasplatten. Um sie davon zu trennen, wird das ganze in Salpetersäure gebracht, die sich sehr allmählig zwischen das Glas und die geschmolzene Masse capillarisch hineinzieht,

1) Thermochrose S. 164.

und beide von einander trennt. Leider hat es bis jetzt nicht gelingen wollen Platten von gröfserer Dicke frei von Luftblasen herzustellen, so dafs Platten von 3^{mm} Dicke genügen mufsten. Auch Selen, aus dem Hr. Dr. Schultz Platten auf ähnliche Weise hergestellt hat, läfst, wenn es sich im amorphen Zustande befindet, die dunkle Wärme in hinreichender Menge durch. Im krystallinischen Zustande ist dieser Körper aber für die dunkle Wärme ganz atherman. Das Selen konnte ebenso wenig wie Schwefel als Ausstrahler benutzt werden, da beide bei der angewandten Temperatur schmolzen.

Steinsalz, Flufsspath, Sylvin, Chlorsilber und Bromsilber waren daher die einzigen Substanzen, die benutzt werden konnten. Aber die Anwendung derselben bietet noch eigenthümliche Schwierigkeiten. Wenn nämlich Platten von Steinsalz, Sylvin oder Flufsspath auch noch so vorsichtig erwärmt und ebenso abgekühlt werden, so pflegen sie wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit sehr häufig zu springen. Es bleibt dann nur übrig sie zu erneuen. Abgesehen von der grofsen Mühe, die diefs veranlafst, sind die Platten, selbst wenn sie aus ein und demselben Stück geschnitten sind, doch nicht von ganz gleicher Beschaffenheit und liefern daher etwas von einander abweichende Resultate. Aufserdem war es nöthig die Platten von Steinsalz und Sylvin häufig von Neuem zu poliren und die von Chlor- und Bromsilber sorgfältig gegen den Einflufs des Lichtes zu schützen, zumal diese letzteren schon während ihrer Herstellung, trotz aller Vorsicht, eine schwache Färbung annehmen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt noch, dafs es kaum möglich ist die zu erwärmende Platte immer genau in gleicher Weise in dem sie erwärmenden Luftstrome zu befestigen, und dafs es auch nicht leicht ist die absorbirenden Substanzen in absolut gleicher Weise anzubringen. Jede Neigung der letzteren aber bedingt eine verschiedene Reflexion und damit auch einen verschiedenen Durchgang der Wärme. Mit Rücksicht auf solche Ungunst der Verhält-

nisse stimmen die erhaltenen Werthe noch gut genug, denn sie weichen nur um wenige Procente von einander ab.

Theoretische Betrachtungen.

Bevor zu den Versuchen selbst übergegangen wird, möchte es zweckmäſsig seyn einige theoretische Betrachtungen vorauszuschicken.

Wenn Strahlen einer bestimmten Wärmeart senkrecht auf eine diathermane Platte fallen, und I bezeichnet die Menge, oder die Intensität dieser Strahlen, R den Bruchtheil, welcher davon reflectirt wird, so ist $(1-R)\,I$ die Menge der in die Platte eindringenden Strahlen. Wenn ferner a den Bruchtheil dieser Wärmeart bedeutet, der durch die Einheit der Dicke dieser Platte hindurch gelangt, welchen Werth man den Durchlassungs- oder Transmissions-Coëfficienten nennen kann, in welchem Falle $1-a$ der Absorptionscoëfficient seyn würde, so ist $(1-R)\,Ia$ die Menge, welche durch die Einheit der Dicke hindurch gelangt. Durch die zweite ebenso dicke Schicht gelangt dann $(1-R)\,Ia^2$, und durch die $n$fache Schicht $(1-R)\,Ia^n$. Da a stets kleiner als Eins ist, so nähert sich $(1-R)\,Ia^n$ mit zunehmendem n, d. i. mit zunehmender Dicke immer mehr Null. Vorausgesetzt aber die Platte ist so dünn, daſs noch Wärme bis zu ihrer hinteren Fläche gelangt, und es bezeichnet R_0 den Bruchtheil, der an dieser Fläche nach innen reflectirt wird, so ist die Menge, welche austritt, $(1-R)\,(1-R_0)\,Ia^n$.

Bezeichnet b den Transmissions-Coëfficienten einer andern Wärmeart, die mit der Intensität I' senkrecht auf dieselbe Platte fällt und bezeichnen R' und R'_0 die Reflexionscoëfficienten für diese Wärmeart, so ist die Menge, welche von derselben austritt, $(1-R')\,(1-R'_0)\,I'b^n$. Nimmt man an, daſs die Reflexionscoëfficienten für die verschiedenen Wärmearten gleich sind, so verhalten sich die austretenden Wärmemengen wie $Ia^n : I'b^n$. Diese Werthe werden mit wachsendem n, d. i. mit wachsender Dicke der Platte immer mehr verschieden.

Betrachtet man nun statt der Durchlassung die Ausstrahlung der Wärme von einer Platte, die mehrere Wärmearten aussendet, so strahlt, vorausgesetzt, dafs sie homogen ist, jeder ihrer Punkte diese Wärmearten aus, und zwar jeder Punkt mit derselben Intensität, vorausgesetzt, dafs sie überall von gleicher Temperatur ist. Sind I und I' die Intensitäten, mit welchen zwei Wärmearten von jedem Punkte der Platte ausgestrahlt werden, und a und b respective ihre Transmissionscoëfficienten, so verhalten sich die Intensitäten, mit welchen diese Wärmearten zur Oberfläche gelangen, wie $Ia^n : I'b^n$, wo n die Entfernung des ausstrahlenden Punktes von der Oberfläche bedeutet. Nimmt man an, dafs der Reflexionscoëfficient R_0 für beide Wärmearten gleich ist, so treten beide auch in diesem Verhältnifs aus der Platte aus. Je gröfser daher n ist, um so mehr sind die Intensitäten beider Wärmearten von den Intensitäten verschieden, mit welchen sie von jedem Punkte im Innern ausgesandt werden.

Denkt man sich an eine ausstrahlende Platte noch eine zweite angefügt, so dafs die letztere ihre Wärme durch die erste hindurch zur Säule sendet, so ist nicht nur überhaupt die Menge der ausgestrahlten Wärme gröfser, sondern es wird auch jede einzelne Wärmeart vermehrt, allein in sehr verschiedenem Verhältnifs. Denn die von der hinzugefügten Platte kommenden Wärmearten gelangen mit um so mehr von einander verschiedenen Intensitäten zur ausstrahlenden Oberfläche, je dicker die Schicht ist, die sie zu durchlaufen haben. Es kann bei Anbringung der zweiten Platte hinter der ersten eine oder die andere von den Wärmearten, die diese aussendet, in so geringer Menge zur Oberfläche gelangen, dafs sie gleich Null ist, also keine Vermehrung dieser Wärmeart bewirkt, eine Verminderung kann aber durch Hinzufügen einer neuen Schicht oder durch Vermehrung der Dicke der Platte für keine Wärmeart eintreten.

Allein wenn auch die Quantität von keiner der ausgestrahlten Wärmearten durch die vermehrte Dicke der Platte geringer wird, so ändert sich doch das Verhältnifs, in welchem die verschiedenen Wärmearten ausgestrahlt werden,

und zwar in der Art, dafs von der leichter absorbirbaren weniger, relativ zur gesammten Wärme austritt.

Ausstrahlung von Steinsalz.

Zunächst wurden polirte Platten von Steinsalz, die eine Dicke von 2,5^{mm} bis 5^{mm} hatten, über der Lampe angebracht. Sie wurden auf Temperaturen von 110° bis 225° erhitzt. Die Erwärmung, welche die Thermosäule bei direkter Strahlung durch die Luft ohne Einschaltung einer Platte erfuhr, und die verschieden nach der Temperatur der ausstrahlenden Platte war, brachte Ausschläge des Galvanometers hervor, die zwischen 29 und 66 Millim. oder Scalentheile betrugen. Für jede Platte wurde die direkte Strahlung = 100 gesetzt und die beim Durchgange der Strahlen durch die verschiedenen absorbirenden Platten erhaltenen Ausschläge in Procenten derselben berechnet. Die bei diesen Berechnungen zu Grunde gelegten Ausschläge waren übrigens hier, wie bei allen folgenden Versuchsreihen, die Mittel aus drei hinter einander angestellten Beobachtungen.

Die absorbirende Platte befand sich dicht an dem zweiten Diaphragma. Sie ist in Fig. 7 Taf III mit xy bezeichnet. So weit die angewandte Methode zu beobachten gestattete, zeigte sich kein Unterschied in dem Verhältnifs des Durchganges, die ausstrahlende Platte mochte eine etwas höhere oder niedere Temperatur innerhalb der erwähnten Gränzen haben. Es folgen hier die Mittelwerthe aus mehreren Reihen von Beobachtungen, die besonders in Bezug auf den Durchgang durch Steinsalz zahlreich waren.

Von der Wärme, welche klare, glatte, polirte
Steinsalzplatten
von 2,5 bis 3^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlten, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	1^{mm} dick	53,2
»	2	41,6
»	5	30,5
»	20	20,0
»	80	20,9
Sylvin	3	55,16
»	10	44,0
»	20	36,5
Flufsspath	2,8	8,3
»	10	8,3
Chlorsilber	0,6	64,0
»	3	47,4
Bromsilber	0,3	68,8
»	2,75	45,3
Selen	2,5	13,3.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs das Steinsalz, das von der Wärme des geschwärzten Würfels 85 Proc. und von den meisten Wärmearten nahe ebenso viel durchliefs, von der Steinsalzwärme bei einer Dicke der absorbirenden Platte von 1^{mm} nur die Hälfte der auffallenden Strahlen und bei einer Dicke von 20^{mm} nur etwa ein Fünftel, 20 Proc., durchläfst. Das Steinsalz absorbirt folglich die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in sehr hohem Maafse. Auch sieht man, dafs diese Absorption mit der Dicke der absorbirenden Platte rasch zunimmt. Das Steinsalz hat folglich einen grofsen Absorptions-Coëfficienten für die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme.

Von einer Platte von 20^{mm} Dicke ist bereits so viel absorbirt, dafs der Theil, der bei noch gröfserer Dicke absorbirt wird, fast Null ist. Denn liefs man die Steinsalzwärme durch ein ganz klares, von parallelen, gut geschliffenen Wänden begränztes Stück Steinsalz, das 80^{mm} dick war, hindurch gehen, so liefs diefs nicht weniger hindurch, als die

Platte von 20mm. Hieraus läfst sich schliefsen, dafs die von den angewandten Platten ausgestrahlte Wärme wenigstens zweierlei Art ist. Der eine Theil hat einen grofsen Absorptions-Coëfficienten, oder wird vom Steinsalz selbst gut absorbirt, denn durch eine Schicht von 20mm Dicke wird er schon vollständig absorbirt. Der andere hat einen kleinen Absorptions-Coëfficienten oder wird wenig vom Steinsalz absorbirt.

Durch das Stück Steinsalz von 80mm Dicke geht übrigens relativ zu den anderen Platten wahrscheinlich weniger Wärme, als es nach dem Versuche scheint. Denn da die Hinterfläche dieser dicken Masse sich da befand, wo die dünnen Platten stets angebracht waren, nämlich dicht an dem zweiten Diaphragma, so war ihre vordere Fläche dem ersten Diaphragma und der Wärmequelle sehr nahe. Es fiel defshalb auf diese vordere Fläche ungleich mehr Wärme als auf die einer dünnen Platte, und defshalb gelangte auch mehr hindurch, besonders weil wegen der Nähe der Wärmequelle die Strahlen divergirend auf die vordere Fläche fielen, durch Brechung aber im Innern der Masse wieder convergirender wurden und daher in gröfserer Menge zum zweiten Diaphragma gelangten als durch die Luft. Die dicke Steinsalzmasse hinter dem zweiten Diaphragma anzubringen, erlaubte die Nähe der Thermosäule nicht. Es wäre daher wohl möglich, dafs die Gränze der Dicke, bei der die Wärme vom Steinsalz so weit absorbirt ist, dafs bei Vermehrung der Dicke keine fernere Absorption wahrnehmbar ist, mehr als 20mm beträgt.

Der Sylvin verhält sich für die Steinsalzwärme insofern ähnlich wie das Steinsalz selbst, dafs die Absorption durch denselben mit der Dicke der absorbirenden Platte zunimmt, allein bei gleicher Dicke der Platten absorbirt der Sylvin viel weniger Steinsalzwärme als das Steinsalz selbst.

Sehr auffallend ist die aufserordentliche geringe Menge dieser Wärme, welche durch den Flufsspath gelangt, und die mit der Dicke der absorbirenden Platte sich kaum ändert. Der angewandte Flufsspath zeigte sehr deutlichen

Blätterdurchgang, war aber vollkommen klar, farblos und durchsichtig [1]). Der wahrscheinliche Fundort desselben ist die *Nunn* bei *Brienz*. Die Platten hatten bei Dicken von 2,8mm bis 10mm einen Durchmesser von 52mm.

Beim Chlor- und Bromsilber nimmt die Absorption mit der Dicke der absorbirenden Platte zu. Allein die angewandten Platten waren überhaupt nur dünn, daher mag es kommen, dafs eine Verschiedenheit in der Absorption durch Chlorsilber und durch Bromsilber kaum wahrzunehmen ist.

Dickere Steinsalzplatten.

Wurden statt der dünnen Platten dickere von 15 bis 18mm Dicke angewendet, so strahlten diese, bis zu derselben Temperatur wie die dünneren erhitzt, nicht nur mehr Wärme überhaupt aus, sondern diese ging auch in gröfserem Verhältnifs durch die verschiedenen Platten. Der Grund dieser Erscheinung ist unter Berücksichtigung der oben erwähnten theoretischen Betrachtungen leicht einzusehen.

Denn denkt man sich die dicke Platte in zwei parallele Platten getrennt, so wird nicht nur die der Säule zugewandte, welche die erste heifsen soll, Wärme zur Säule senden, sondern auch von der zweiten wird Wärme durch die erste hindurch zur Säule gelangen, von beiden zusammen also jedenfalls mehr als von einer allein. Aber zugleich ist klar, dafs in dieser gröfseren Menge auch ein relativ gröfserer Antheil von der nicht absorbirbaren Wärme enthalten seyn mufs. Denn stellt man sich die beiden parallelen Platten wiederum vor, so strahlt die vordere, der Säule zugewandte, Wärme von derselben Beschaffenheit zur Säule wie wenn sie allein vorhanden wäre, die Wärme aber, welche von der zweiten Platte kommt und durch die erste hindurch gegangen ist, hat ihre Zusammensetzung geändert. Sie hat einen Theil der absorbirbaren Strahlen verloren und ist defshalb relativ reicher an nicht absorbirbaren und defshalb ist auch die ganze Menge der aus beiden, oder aus der

1) Ein Paar später erhaltene Platten waren nicht überall klar.

einen dicken Platte austretenden Wärme reicher an nicht absorbirbaren Strahlen.

Bei den dickeren Platten hat sich indefs noch ein eigenthümlicher Umstand herausgestellt. Die eine derselben von 18mm Dicke war vollkommen wasserhell, in einem Grade wie die Steinsalzplatten sehr selten vorkommen, die andere von 15mm war in ihrem Innern weniger klar und zeigte wenige fremde Einmengungen. Die Wärme dieser beiden Platten war wesentlich verschieden. Es folgen hier zwei Beobachtungsreihen, die mit der einen, und drei, die mit der anderen angestellt sind, und zwar enthalten diese nicht nur die nach Procenten berechneten Werthe, sondern auch die Beobachtungen des Galvanometers, damit man beurtheilen könne, wie weit die mit derselben Platte erhaltenen Werthe unter sich übereinstimmen.

Steinsalz.

		nicht überall ganz klar 15mm dick				überall ganz klar 18mm dick					
Datum der Beobachtung		20. Mai		29. Mai		21. Mai		21. Mai		30. Mai	
Durchgang durch		Ausschlag des Galvan.	Proc.	Ausschlag des Galvan.	Proc.	Ausschlag des Galvan.	Proc.	Ausschlag des Galvan.	Proc.	Ausschlag d. Galvan.	Proc.
Luft		50	100	49	100	42,3	100	41	100	42,7	100
Steinsalz	1mm			33,4	68,1					23,25	54,4
	2	29,7	59,4	30	61,2	22,5	53,2	23,0	53,6	22,0	51,5
	5			24,8	50,6					18,5	43,3
	20	20	40	19,8	40,4	10,8	25,5	10,1	24,6	10,3	24,1
	80			19,3	39,4					7,1	16,6
Sylvin	3	35	70	35	71,4	28,2	66,6	27,3	66,58	27,25	62,5
	20	28	56	27,8	56,7	21,3	50,3	19,5	47,5	19,5	45,6
	29,5			23,75	48,4					17,0	39,8
Flufsspath	2,8	8,2	16,4	9	18,3	1,5	3,5	1,2	2,9	1,5	3,5
	10	7,5	15	8	16,3	1,2	2,8	0,9	2,19	1,5	3,5
Chlorsilber	0,6	31,0	62			26,0	61,4	26,5	64,6	26,25	61,4
	3	23,7	47,4			21,2	50,1	19,25	46,9	21	49,1
Bromsilber	0,3	34	68			28,7	67,8	28,5	69,5	28,5	66,7
	2,75	22,2	44,4			20,5	48,4	17,25	42,1	17,8	41,7
Selen	2,5	7,5	15			6,8	16,0	7,3	17,8	7,25	16,9

Diese Zahlen zeigen wie viel die weniger reine Platte mehr von der Wärme mit kleinem Absorptionscoëfficienten oder der nicht absorbirbaren Wärme aussendet als die reinere. Besonders tritt diefs bei der Absorption durch die Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke hervor, die von der Wärme der ganz reinen Platte 24 Proc., von der der weniger reinen dagegen 40 Proc. durchläfst, welche auch von der dicken Masse von 80^{mm} nicht mehr absorbirt werden.

Hiernach erscheint es wahrscheinlich, dafs die durch Steinsalz nicht absorbirbare Wärme von Verunreinigung herrührt, welche die dickere Platte enthielt. Dafs es sich so verhält, dafür spricht auch noch der Umstand, dafs die reine Platte bei gleicher Temperatur weniger Wärme aussandte als die unreinere, obgleich sie um ein Fünftel dicker war als diese. In welchem Maafse diefs der Fall war, ergiebt sich aus den Ausschlägen des Galvanometers, welche bei direkter Strahlung durch die Luft erhalten worden sind. Diese gröfsere Ausstrahlung erklärt sich dadurch, dafs das Steinsalz ein sehr viel kleineres Ausstrahlungsvermögen besitzt als die andern fremden Bestandtheile, die ihm beigemischt sind. Die Wärme, die diese letzteren ausstrahlen, geht, wie es scheint, ungehindert durch das Steinsalz, wogegen die reine Steinsalzwärme vom Steinsalz mit zunehmender Dicke desselben allmählig und bei hinreichender Dicke vollständig absorbirt wird.

Dafs von der Wärme, welche dünne, ganz klare Steinsalzplatten ausstrahlen, der Antheil, welcher leicht durch das Steinsalz geht, auch von fremden Beimischungen herrührt, ist defshalb nicht wahrscheinlich, weil sich solche Beimischungen weder mit den Augen wahrnehmen liefsen, noch durch die chemische Untersuchung haben aufgefunden werden können. Denn es zeigten sich diese Platten frei von Magnesia und von Kalk und ebenso frei von Schwefelsäure.

Das Steinsalz scheint danach auch im ganz reinen Zustande mehr als eine Wärmeart auszusenden, doch möchte es als monothermisch zu betrachten seyn, da es die eine

vom Steinsalz stark absorbirbare Wärmeart in so grofser Menge aussendet, dafs dagegen die andere, oder die anderen, wenig oder gar nicht in Betracht kommen.

Auf dieser Eigenschaft beruht die grofse Diathermansie dieser Substanz. Denn in der Wärme, welche die meisten anderen Körper ausstrahlen, und besonders die, welche bisher bei dergleichen Versuchen als Wärmequelle dienten, sind nur wenige oder gar keine Strahlen enthalten, die vom Steinsalz ausgestrahlt und folglich von diesem absorbirt werden.

Ausstrahlung von Sylvin.

Wurden Sylvinplatten von 3 bis 4^{mm} Dicke in dem Luftstrom der Lampe bis zu derselben Temperatur wie die Steinsalzplatten erhitzt, so wurden im Mittel folgende Werthe erhalten.

Von der Wärme, welche klare *Sylvinplatten* von 3 bis 4^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlten, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	2^{mm} dick	61,4
»	20	59,2
Sylvin	3	49,6
»	20	28,4
Flufsspath	2,8	58,7
»	10	54,5
Chlorsilber	0,6	62,5
»	3	36,7
Bromsilber	0,3	70,5
»	2,75	43,7
Selen	2,5	9,53.

Diese Zahlen zeigen zunächst, dafs das Steinsalz viel mehr von der Sylvinwärme als von seiner eigenen durchläfst. Auch nimmt die Absorption der Steinsalzwärme mit der Dicke der absorbirenden Steinsalzplatten zu, wogegen von der Sylvinwärme durch die dünnen Steinsalzplatten

kaum mehr als durch die dicken geht. Ferner zeigt eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben S. 449 beim Steinsalz erhaltenen, dafs der Sylvin auch mehr von der Sylvinwärme, als das Steinsalz von seiner eigenen Wärme durchläfst.

Besonders auffallend aber ist das Verhalten des Flufsspathes, der von der Wärme des ganz reinen Steinsalzes kaum etwas durchläfst, dagegen von der des Sylvins etwa die Hälfte der ganzen auffallenden Menge, und zwar fast gleichviel durch eine Platte von 10^{mm}, wie durch eine von $2,8^{mm}$ Dicke. Es rührt diefs ohne Zweifel davon her, dafs der Sylvin, ähnlich wie das nicht ganz reine Steinsalz, mehrere, vielleicht sogar viele Wärmearten ausstrahlt, von denen der Flufsspath wie auch der Sylvin selbst gewisse leicht hindurch läfst.

Die beiden sonst so ähnlichen Substanzen, Sylvin und Steinsalz, die auch nahe gleiche Mengen von der Kienrufswärme durchlassen, verhalten sich, wie diese Versuche lehren, nicht nur in Bezug auf ihr Vermögen andere Wärmearten durchzulassen, sondern auch in Bezug auf die Art der Wärme, die sie ausstrahlen, verschieden.

Bekanntlich ist auch ihr Verhalten in Bezug auf die Durchlassung des Lichts verschieden. Beide sind zwar durchsichtig und farblos, lassen daher die verschiedenen Farben alle gleich gut hindurch, allein die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts ist in beiden verschieden. Der Sylvin hat nach Dr. Groth's [1]) Messung einen Brechungsexponenten = 1,5021, während der des Steinsalzes nach Grailich [2]) für dieselbe Linie $D = 1,5429$ ist.

Ausstrahlung von Flufsspath.

Man hätte erwarten sollen, dafs der Flufsspath die Wärme des Steinsalzes ebenso gut ausstrahlt, wie er sie zu absorbiren scheint, und dafs daher auch wiederum seine Wärme vom Steinsalz gut absorbirt werde. Allein, wie aus

1) Pogg. Ann. CXXXV, 667.

2) Krystallographisch optische Untersuchungen S. 78.

der folgenden Tabelle hervorgeht, läfst das 20mm dicke Steinsalz noch 70,8 Proc. von der Wärme des Flufsspathes durch.

Von der Wärme, welche eine klare, farblose
Flufsspathplatte
von 3,8mm Dicke bei 150° C. ausstrahlte, gingen durch:

Luft		100 Proc.
Steinsalz	2mm dick	80,5
»	20	70,8
Sylvin	3	88,9
»	20	85,1
Flufsspath	2,8	19,2
»	10	9,1
»	19 [1])	6,2
Chlorsilber	0,6	67,8
»	3,0	54,6
Bromsilber	0,3	72,2
»	2,75	45,1
Selen	2,5	21,3.

Ungeachtet der grofsen Leichtigkeit, mit welcher die Strahlen des Flufsspathes das Steinsalz durchdringen, wäre es doch möglich, dafs dieser vom Steinsalz absorbirbare Strahlen aussendet. Denn die oben S. 437 angeführten Versuche zeigen, dafs Flufsspath bei gleicher Dicke und gleicher Temperatur der ausstrahlenden Platten mehr als dreimal so viel Wärme als das Steinsalz aussendet. Wären beide ausstrahlende Platten dünner gewesen, so würde das Verhältnifs noch gröfser ausgefallen seyn, da der Flufsspath wenig diatherman für dunkle Wärme ist und deshalb als dünne Platte nicht weniger wie als dicke ausstrahlt, wogegen bei dem diathermanen Steinsalz die Ausstrahlung mit der Dicke zunimmt. Gesetzt nun es wäre $\frac{1}{3}$ von der Wärme, die der Flufsspath aussendet, Steinsalzwärme, die von der dicken Steinsalzplatte ganz absorbirt würde, so blieben immer noch zwei Drittel, die ungehindert durch das Steinsalz

1) Zwei aneinander gelegte Platten von 10 und von 9mm Dicke.

hindurch gingen. Doch könnte auch möglicher Weise die Wärme, welche der Flufsspath bei 150° C. ausstrahlt, anderer Art seyn als die, welche er bei gewöhnlicher Temperatur aussendet und folglich bei dieser Temperatur auch absorbirt. Wahrscheinlich aber beruht diefs Verhalten auf dem eigenthümlichen Reflexionsvermögen des Flufsspath, von dem in dem folgenden Theile dieser Abhandlung die Rede seyn wird.

Am stärksten wird die Flufsspathwärme vom Flufsspath selbst absorbirt. Hier wiederholt sich, was bei der Ausstrahlung des Steinsalzes und des Sylvins sich zeigte, dafs die Absorption durch die gleichartige Substanz mit der Dicke derselben zunimmt, während andere Wärmearten durch dicke Flufsspathplatten fast in derselben Menge wie durch dünne hindurch gehn.

Ausstrahlung von Chlorsilber und Bromsilber.

Die zur Ausstrahlung benutzte Platte von Chlorsilber hatte eine Dicke von 2,5^{mm}, die von Bromsilber sogar nur von 1^{mm}. Die Wärme von beiden wird, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist, durch Steinsalz und Sylvin in sehr grofser Menge, vom Flufsspath etwas weniger durchgelassen. Es ist indefs bereits bemerkt worden, dafs es bis jetzt nicht möglich war, homogene Platten dieser Körper von gröfserer Dicke herzustellen. Bei dünnen Platten aber treten weder die Unterschiede der Ausstrahlung, noch der Absorption genügend hervor. Wahrscheinlich ist die geringe Dicke der Platten auch die Ursache, wefshalb die Chlor- und Bromsilber-Platten die Wärme von allen den Körpern, die hier als Ausstrahler benutzt sind, nahe gleich gut durchlassen und auch die des Chlor- und Bromsilbers selbst kaum in geringerem Maafse als alle anderen Wärmearten.

Von der Wärme, welche eine Platte ausstrahlte von:

gingen durch:		Chlorsilber. 2,5^{mm} dick bei 150° C.	Bromsilber. 1^{mm} dick bei 150° C.
Luft		100	100
Steinsalz	2^{mm}	71,6	70,6
»	20	72,1	73,3
Sylvin	3	73,7	66,2
»	20	65,2	60,9
Flufsspath	2,8	51,6	53,1
»	10	43,6	48,3
Chlorsilber	0,6	59,3	53,9
»	3,0	41,3	37,0
Bromsilber	0,3	69,4	65,3
»	2,75	41,8	37,5
Selen.	2,5	13,7	10,9

Ergebnisse.

Fafst man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so sind sie kurz folgende:

1. Die verschiedenen Körper strahlen bei 150° C. verschiedene Arten von Wärme aus. Diese Wärmearten werden von der gleichartigen Substanz mehr als von einer andern absorbirt, und diese Absorption nimmt mit der Dicke der absorbirenden Substanz zu.

2. Es giebt Körper, die nur eine oder einige wenige Wärmearten aussenden, andere, die viele ausstrahlen.

3. Zu den ersteren gehört das Steinsalz, wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben oder der des einen Bestandtheils, des Natriums, nur *eine* Farbe ausstrahlt, ebenso sendet das Steinsalz selbst bei niederer Temperatur nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch wie sein Dampf monochromatisch ist.

4. Neben der eigentlichen Steinsalzwärme sendet das Steinsalz, selbst wenn es ganz klar ist, noch Wärme aus, die von einer Masse von Steinsalz von 80^{mm} Dicke nicht mehr als von einer Platte von 20^{mm} absorbirt wird.

5. Das Steinsalz absorbirt die Wärme, die es ausstrahlt, sehr stark. Es läfst daher nicht alle Wärmearten, wie Melloni behauptete, gleich gut durch.

6. Die grofse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dafs es nur eine Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbirt, und dafs fast alle andern Körper Wärme aussenden, die nur einen kleinen Antheil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet. Alle Strahlen aber, welche anderer Art sind als die, welche ein Körper aussendet, werden nicht von ihm absorbirt, sondern gehen ungeschwächt hindurch.

Man kann hieraus schliefsen, dafs jede Substanz nur defshalb diatherman ist, weil sie nur wenige ganz bestimmte Wellenlängen aussendet, daher auch nur diese absorbirt, alle übrigen aber hindurch läfst.

7. Der Sylvin verhält sich ähnlich wie das Steinsalz ist aber nicht in gleichem Maafse monothermisch. Auch bei diesem ist eine Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, welche bekanntlich ein fast continuirliches Spektrum liefern.

8. Der Flufsspath absorbirt die reine Steinsalzwärme vollständig. Man sollte defshalb erwarten, dafs die Wärme, die er aussendet auch stark vom Steinsalz absorbirt werde. Es gehen indefs 70 Proc. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf das Verhältnifs der Wärmemenge, die der Flufsspath aussendet, im Vergleich zu der des Steinsalzes liefse sich diefs wohl erklären, doch wäre es möglich, dafs der Flufsspath bei 150° schon andere Wärmearten ausstrahlt, als er bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt. Wahrscheinlich aber hängt diefs Verhalten mit dem grofsen Reflexionsvermögen des Flufsspaths für Steinsalzwärme zusammen, von dem in dem folgenden Theil dieser Abhandlung die Rede seyn wird.

9. Wenn es möglich wäre von der bei 150° C. ausgestrahlten Wärme ein Spektrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, das Spektrum nur eine leuchtende Bande enthalten. Wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spektrum viel aus-

gedehnter seyn, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spektrum einnehmen, das die vom Kienrufs ausgestrahlte Wärme bilden würde.

Ueber Durchsichtigkeit.

Wie man annimmt, dafs zwischen den Körpern, selbst wenn sie ein und dieselbe Temperatur haben, ein beständiger Austausch der Wärme stattfindet, so ist man auch berechtigt anzunehmen, dafs ein solcher Austausch des Lichtes statt hat. Wir sind nicht im Stande das Licht, das die Körper bei gewöhnlicher Temperatur aussenden, zu beobachten, allein sie absorbiren bei dieser Temperatur von dem Lichte das auf sie fällt, denn dadurch allein entsteht ihre Körperfarbe; zwar stammt dieses Licht von Quellen höherer Temperatur, doch werden die Körper dieselben Wellenlängen, die sie absorbiren, aussenden, es sey denn, dafs man annimmt, dafs das Licht bei der Absorption sich in etwas anderes, etwa in Wärme umsetzt, wofür jedoch Beweise nicht vorliegen. Wenn aber überhaupt ein solcher Austausch des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so würde folgen, dafs die durchsichtigen Körper entweder nur solche Strahlen aussenden, die in dem von glühenden Körpern ausgesandten Lichte nicht enthalten sind, denn dann absorbiren sie auch nichts von dem Lichte der glühenden Körper, sondern lassen alles hindurch; oder dafs sie nur eine oder einige wenige Wellenlängen des für uns wahrnehmbaren Lichtes aussenden, denn dann absorbiren sie auch nur diese und lassen alle andern durch, so dafs die Intensität des durchgelassenen Lichtes nur um die wenigen absorbirten Wellenlängen geringer, als die des auffallenden ist. Man kann daher wohl behaupten, dafs die Durchsichtigkeit der Substanzen darauf beruht, dafs sie nur einige wenige von den Wellenlängen aussenden, die das uns bekannte Licht enthält.

(Schlufs im nächsten Heft.)

V. *Zur Frage, wie nicht-leitende Substanzen influencirt werden; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juli 1869).

In einer Abhandlung, die ich in der Klassensitzung vom 18. Febr. 1867 vorgelesen habe, von der aber nur wenige Worte in den Monatsbericht übergegangen sind, habe ich unter anderen Versuchen auch den beschrieben, dafs ich dicht an oder gegen die Scheibe einer Elektrisirmaschine, nachdem sie einige Male herumgedreht worden, eine Franklin'sche Tafel hielt, und derselben, an ihrer abgewandten Seite, einen Knöchel näherte, erst während sie der influencirenden Wirkung der Scheibe ausgesetzt war, und dann, nachdem ich sie aus derselben entfernt hatte. In beiden Fällen bekam ich einen stechenden Funken, im ersten einen positiven, im zweiten einen negativen. Dieselben beiden Funken konnte ich unter gleichen Umständen aus der der Scheibe zugewandten Seite der Tafel ziehen, und eben so erhielt ich sie, wenn ich den Finger erst der einen und dann der andern Seite näherte. Die angewandte Tafel war nur eine halbe Linie dick; eine zwei Linien dicke verhielt sich aber eben so; selbst Wachs- und Harztafeln von drei Viertelzoll Dicke, die auf einer oder beiden Seiten mit Stanniol belegt worden, gaben ein ähnliches Resultat.

Belegte Tafeln aus Isolatoren verhalten sich also bei dieser Influenz durchaus wie Metallplatten, und daher sagte ich schon in der erwähnten Abhandlung, dafs sie ganz füglich als Schild beim Elektrophor dienen könnten, wenngleich ein dicker metallner Schild mit abgerundetem Rande natürlich vorzuziehen ist.

Vor längerer Zeit wurde ich durch andere Betrachtungen an diesen Versuch erinnert und veranlafst, ihn mit einem eigentlichen Elektrophor zu wiederholen. Der Kuchen dieses Elektrophors bestand aus gehärtetem Kautschuk oder

Ebonit. [1]) Eine auf denselben gelegte Franklin'sche Tafel zeigte ganz die früheren Erscheinungen. Darauf liegend und mit der Form des Elektrophors verbunden, gab sie an der Oberseite einen negativen Funken, und, nachdem sie abgehoben worden, einen positiven. Dieselben beiden Funken konnte ich auch von der Unterseite erhalten, und eben so den einen von der oberen, und den anderen von der unteren Seite. Um von letzterer Seite den negativen Funken zu erhalten, mufste natürlich zwischen Kuchen und Tafel ein herausragender Stanniolstreif eingeschoben worden seyn, dem man den Finger nähern konnte.

Zwei, drei, vier und mehr Franklin'sche Tafeln auf einander gelegt als Schild des Elektrophors benutzt und gleichzeitig abgehoben, wirkten ähnlich, nur etwas schwächer. Auch konnte ich aus der Oberseite einer einzigen Tafel schon die beiden Funken erhalten, wenn ihre Unterseite nicht belegt war. Und selbst diese unbelegte Seite gab, nach dem Abheben der Tafel, kleine positive Fünkchen, wenn ich ihr an verschiedenen Stellen den Knöchel näherte.

Als ich diesen Versuch vor längerer Zeit Hrn. Magnus zeigte, und von den Schwierigkeiten sprach, welche die Erklärung desselben nach der gewöhnlichen Theorie darbietet, nach der Theorie nämlich, gemäfs welcher ein z. B. negativ elektrisirter Körper auf der ihm zugewandten Seite eines Isolators positive, und auf der abgewandten Seite negative Elektricität entwickeln soll, wie bei einem Leiter, — wenn dem nicht besondere Umstände entgegentreten — äufserte Derselbe, diese Theorie sey auch nicht richtig.

Vielmehr behauptete er, es werde bei der Influenz von nichtleitenden Substanzen die Null-Elektricität auf beiden Seiten derselben zerlegt. Jede Seite einer isolirenden Platte erhalte positive und negative Elektricität.

1) Ich adoptire hier den Namen *Ebonit*, welchen die Engländer der Substanz wegen ihrer äufseren Aehnlichkeit mit dem Ebenholz gegeben haben, weil er mir besser zu seyn scheint als *Kamm-Masse*, *Hartkautschuk*, *Hartgummi*. *Horngummi*, oder, wie die Berliner Fabrikanten sagen, *hornisirtes Gummi*.

Einen genügenden Grund oder einen Beweis für diese Theorie wufste er nicht anzugeben; auch vermochte er mir nicht zu sagen, von wem sie herstamme; er selbst machte auf ihre Urheberschaft keinen Anspruch.

Diese, meines Wissens noch niemals öffentlich ausgesprochene, den Ansichten gewichtiger Autoritäten widersprechende Theorie erschien mir im ersten Augenblick, mufs ich gestehen, etwas paradox. Als ich indefs ein wenig über sie nachdachte, konnte ich nicht umhin, ihr beizupflichten, sie für natürlich, ja für nothwendig zu halten.

In der That, der erste Act der Influenz auf eine isolirende Platte kann füglich kein anderer seyn, als dafs auf ihrer ganzen Oberfläche, also auf jeder ihrer Seiten, die Null-Elektricität in ihren positiven und negativen Bestandtheil zerlegt wird.

Auch ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs diese somit in jedem Punkt getrennten Elektricitäten sich auf oder in der Platte nach der einen und der andern Seite hinbegeben sollten, denn sonst müfste man für die Platte einen Grad von Leitungsfähigkeit statuiren, den man ihr bei einer Dicke von einer oder mehren Linien doch unmöglich zuschreiben kann. Soweit also müfsten die getrennten Elektricitäten beide an dem Orte ihrer Trennung verbleiben, und den Isolator, nach Aufhebung der Influenz, unelektrisch erscheinen lassen, da sie, wenn sie auch nicht zusammenflössen, wie auf einem Leiter, doch vermöge ihrer gegenseitigen grofsen Nähe keine Wirkung in die Ferne auszuüben vermöchten.

Allein es ist so gut wie unmöglich, diesen primären Influenz-Zustand aufrecht zu halten, denn immer geht die eine oder andere der getrennten Elektricitäten von der Platte auf deren Umgebung über, in gröfserer oder geringerer Menge, je nach der Dauer und Stärke der Influenz.

Diefs gilt sowohl von Isolatoren als von Leitern; ich wenigstens habe keine Substanz, von welcher Art und Gestalt sie auch seyn mochte, nach der Influenz ganz unelektrisch finden können.

Welche der beiden Elektricitäten hiebei entweicht, welche also zurückbleibt, das hängt von Umständen ab.

Bei Leitern ist die entweichende Elektricität wohl ohne Ausnahme von gleicher Art mit der influencirenden, von welcher sie abgestofsen wird, und die zurückbleibende ist über die ganze Oberfläche ausgebreitet.

Bei Isolatoren können zwei Fälle eintreten. Entweder, und zwar sehr häufig, ist auch bei ihnen die aus beiden Seiten einer Platte entweichende Elektricität gleichnamig mit der inducirenden, obschon dabei wohl selten gleich in Menge. Oder es bewirkt die Gestalt und Beschaffenheit der benachbarten Körper, dafs von der dem inducirenden Körper zugewandten Vorderseite die gleichnamige, und von der Hinterseite die ungleichnamige entweicht. Und so erscheint denn der Isolator nach aufgehobener Influenz im ersten Fall auf beiden Seiten mit ungleichnamiger Elektricität begabt, und im letzteren auf der Vorderseite mit ungleichnamiger, und auf der Hinterseite mit gleichnamiger, wie ein Leiter während der Influenz.

Die überschüssige Elektricität, welche man nach aufgehobener Influenz auf einem influencirten Körper, namentlich auf einem Leiter, antrifft und durch Wirkung von Spitzen usw. künstlich steigern kann, ist folglich, nach dieser Ansicht, nicht das Resultat der reinen Influenz oder Vertheilung, sondern hervorgegangen aus einem gemischten Procefs, aus der Combination der Influenz oder Zerlegung der Null-Elektricität mit der Ausstrahlung oder Entweichung eines der Bestandtheile derselben.

Ich müfste mich sehr irren, wenn nicht die vorhin angeführten Beobachtungen eine Stütze für diese Ansicht geben sollten.

In der That, legen wir die Franklin'sche Tafel auf den Elektrophor, so werden, dieser Ansicht gemäfs, durch influencirende Wirkung desselben zunächst auf jeder Seite der Tafel positive und negative Elektricität entwickelt. Die negative der Oberseite können wir bei dieser Lage der Tafel in Gestalt eines Funkens entfernen. Heben wir nun die

Tafel von dem Elektrophore ab, so haben wir also an ihrer Unterseite positive und negative, an ihrer Oberseite blofs positive Elektricität.

Aus beiden Seiten der Tafel läfst sich jetzt ein positiver Funke ziehen, aus der Oberseite, weil deren positive Elektricität keine Einwirkung von den beiden Elektricitäten der Unterseite erleiden kann, aus der Unterseite, weil deren negative Elektricität von der positiven der Oberseite gebunden wird.

Allein das Resultat dieser Entfernung der positiven Elektricität mufs in beiden Fällen ein verschiedenes seyn. Entfernen wir sie von der Oberseite, so mufs die Unterseite in den indifferenten Zustand zurückgehen, indem ihre beiden Elektricitäten nun nicht mehr getrennt gehalten werden, also zusammenfliefsen. Entfernen wir dagegen die positive Elektricität von der Unterseite, so behält dieselbe ihre negative Elektricität, und da die positive der Oberseite nicht fortgenommen wurde, mufs also im letzteren Falle die Tafel *geladen* seyn.

Begreiflich kam es darauf an, diesen Ladungszustand nachzuweisen, und wirklich ist mir dasselbe gelungen, indem ich die beiden Belege der Tafel durch einen Metallbügel mit einander verband. Hatte ich die positive Elektricität von der *Oberseite* entfernt, so war von einem Entladungsfunken nichts zu bemerken; hatte ich sie dagegen von der *Unterseite* fortgenommen, so erschien ein solcher, zwar klein, aber unverkennbar. So weit wäre also die Theorie vollkommen gerechtfertigt.

Der Theorie nach hätte nun aber auch die Tafel indifferent seyn müssen; allein das war sie nicht; vielmehr erwies sie sich positiv, und zwar auf *beiden* Seiten, was gewifs kein Irrthum war, da eine drei Viertelzoll dicke Wachstafel sich ganz eben so verhielt. Diesen Rückstand von positiver Elektricität halte ich jedoch für keinen Einwand gegen die aufgestellte Theorie [1]), betrachte ihn vielmehr als

1) Bei einem Glas-Elektrophor ist begreiflich die Tafel nach gleicher Behandlung auf beiden Seiten negativ.

das Resultat einer stillen Entweichung der vom Ebonit-Elektrophor abgestofsenen negativen Elektricität aus beiden Seiten der Tafel.

Was mich in dieser Ansicht bestärkt, ist die oft von mir beobachtete Thatsache, dafs eine Glasplatte, die man, getragen von drei Wachskügelchen, in geringer Höhe ruhig und unberührt, entfernt von allen Spitzen, über einem solchen Elektrophor liegen läfst, nach wenigen Minuten ebenfalls positive Elektricitäten auf beiden Seiten zeigt, selbst wenn sie eine Dicke von drei und mehren Linien hat. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Glasplatte belegt oder unbelegt ist, wie ich denn überhaupt glaube, dafs die Stanniolbelege, wegen ihrer geringen Dicke, keinen Einflufs auf die beschriebenen Erscheinungen haben, sondern nur die Rolle spielen, die Beweglichkeit der Elektricitätstheilchen auf der Oberfläche der Isolatoren zu erhöhen.

Zusammengefafst, kommt also die neue Theorie, wenn ich sie so nennen darf, darauf zurück, dafs sie bei der Influenz in Distanz den ersten Act (die Zerlegung der Null-Elektricität in jedem Theilchen wenigstens der Oberfläche) als gleich annimmt für Isolatoren und Leiter, und dafs sie keinen anderen Unterschied zwischen dem Verhalten beider Körperklassen in diesem Processe statuirt als den, welcher aus der leichten Beweglichkeit der Elektricität in letzterer entspringt.

Im Grunde ist diese Ansicht sehr einfach, aber sie hat einige Wichtigkeit für die richtige Beurtheilung der mannigfachen Erscheinungen bei den Influenzmaschinen, deren vollständige Theorie bis jetzt noch nicht gegeben seyn möchte.

Schliefslich will ich noch einer nicht uninteressanten Modification der beschriebenen Versuche erwähnen, darin bestehend, dafs man eine *geladene* Franklin'sche Tafel als Schild des Elektrophors anwendet.

Legt man sie mit der *negativen* Seite auf den gleichfalls negativen Ebonit-Elektrophor, so sind alle Erscheinungen den vorhin beschriebenen gleich. Die Ladung der Tafel nimmt keinen Theil daran, und behält selbst nach mehrma-

liger Wiederholung der Versuche ihre Stärke fast unverändert.

Anders ist es dagegen, wenn die Tafel mit der *positiven* Seite auf den Elektrophor gelegt wird. Verbindet man nun die negative Oberseite mit der Form des Instruments, so bekommt man einen lebhaften Funken oder Schlag, je nachdem man die Verbindung durch einen Drahtbügel oder mit den Händen vollzieht. Abgehoben giebt die Tafel keinen Funken; kehrt man sie aber um, und legt sie mit der negativen Seite auf den Elektrophor, so erhält man aus ihrer positiven Oberseite wiederum einen Funken, wenn man dieselbe mit der Form verbindet. Diese Operation kann man unter jedesmaliger Umkehrung der Platte wenigstens 4 bis 6 Male wiederholen; immer erhält man einen Funken, aber freilich in abnehmender Stärke, und wenn man nun die Ladung der Platte untersucht, findet man sie auf ein Minimum reducirt.

Hiebei bleibt, wie leicht zu erachten, der Elektrophor auch nicht unverändert. Nach jedem Schliefsungswinkel findet sich seine Polarisation umgekehrt. Nach dem ersten ist er auf der Oberfläche positiv, nach dem zweiten negativ, nach dem dritten wiederum positiv und so fort.

Offenbar haben diese Erscheinungen ihren Grund darin, dafs die entgegengesetzten Elektricitäten, welche auf den sich berührenden Flächen des Elektrophors und der Platte angehäuft sind, mit einander in Verbindung treten, sobald die abgewandten Flächen beider leitend verbunden werden. Und es ist auch klar, dafs dabei ein Ueberschufs von Elektricität von der Tafel auf den Elektrophor übergehen mufs, weil sonst die Polarität desselben nur vernichtet, nicht umgekehrt werden könnte. Der Erfolg des Versuches wird also davon abhängen, wie stark der Elektrophor erregt, und wie stark die Tafel geladen war.

VI. *Ueber die Breite der Spectrallinien;* *von F. Lippich,*

Prof. d. Mechanik an d. technischen Hochschule zu Gratz.

1.

Die dynamische Theorie der Gase und Dämpfe bedarf der Annahme, daſs den Molecülen nicht nur fortschreitende, sondern auch schwingende Bewegungen zukommen, also selbst bei chemisch einfachen Gasen ein Molecül zu betrachten sey als ein Complex oder als eine Gruppe von Complexen von gegen einander verschiebbaren Atomen. Diese Annahme ist in voller Uebereinstimmung mit der Erscheinung der Spectra glühender Gase und Dämpfe. Denn mag man ein Gasmolecül nun ansehen als einen Complex einer endlichen Anzahl discontinuirlich gelagerter Atome oder als ein Continuum, ähnlich einem festen elastischen Körper, das im Allgemeinen eine polyëdrische Begränzung besitzt; immer wird ein solches schwingungsfähiges System Schwingungsdauern besitzen, die um endliche Differenzen von einander abstehen.

Wenn nun einerseits an dieser Vorstellung festgehalten werden soll, so muſs es andererseits Aufgabe seyn, aus ihr die merkwürdigen Veränderungen der Spectra zu erklären, die durch die bekannten Versuche von Plücker und Hittorf (Phil. Mag. (4) XXVIII) und die sich hieran schlieſsenden von Wüllner (Pogg. Ann. Bd. CXXXV u. CXXXVII) bekannt geworden sind. Sie beziehen sich sowohl auf Veränderungen im Linienspectrum durch *Verbreiterung*, *Verwaschenwerden* der Streifen und *Hinzukommen* neuer Streifen, als auch auf das Auftreten *continuirlicher* Partien und scheinen von der Temperatur des Gases abzuhängen.

Es dürfte schwierig seyn anzugeben, welche von allen diesen Erscheinungen den ponderablen Atomen, welche etwa den Aetherhüllen zuzuschreiben seyen und in wie ferne

vielleicht auch die der Elektricität eigenthümliche Bewegung hiebei intervenirt. Für einige dieser Veränderungen glaube ich aber, kann die dynamische Theorie der Gase in ihrer jetzigen Form ganz ungezwungen zu einer Erklärung benuzt werden, namentlich für die *Verbreiterung* der Spectrallinien, und es dürfte sowohl für die Gastheorie als auch für die Spectralanalyse nicht ohne Werth seyn, die Consequenzen dieser Erklärungsweise etwas näher zu betrachten.

Es scheint zwar diese Verbreiterung von sehr untergeordneter Bedeutung, eine kleine Ueberlegung lehrt aber, dafs dem nicht so sey, indem sie ohne ein genaues Eingehen in die Constitution der Gase schwer begreiflich seyn würde.

Ein Spectralstreifen, dessen Breite gröfser ist als die Breite des Spaltenbildes, stellt eigentlich ein continuirliches Spectrum von sehr geringer Ausdehnung vor, weist also auf eine Aufeinanderfolge von Wellenlängen und Schwingungsdauern hin, die entweder continuirlich, oder bei welcher die Differenz zweier aufeinander folgenden Wellenlängen unmerkbar ist, also wenigstens eine ungemein grofse Zahl verschiedener Schwingungsweisen erfordert. Denkt man nun ein Molecül als Complex einer endlichen Anzahl von Atomen, so mufs man auch zugeben, dafs ein solches System nur eine endliche Anzahl verschiedener Schwingungsweisen besitzen werde, also auch nur *einige* der möglichen Schwingungsdauern ungemein nahe gleich werden können. Denkt man sich aber ein Molecül als einen elastischen Körper von verschwindend kleinen Dimensionen, so ist wieder zu beachten, dafs das *Gesetz*, nach welchem die verschiedenen möglichen Schwingungsdauern mit der Körperform zusammenhängen, nur von der geometrischen Gestalt dieses Körpers und der Lage der Elasticitätsaxen abhängig ist, nicht aber von der Gröfse seiner Dimensionen. Wie daher bei einem Körper von endlichen Dimensionen die Differenz zweier möglicher Schwingungsdauern eine grofse Anzahl von Schwingungen beträgt und nur einzelne derselben ungemein nahe rücken, so müfste dieses auch für ein Molecül zutreffen und

daher die Entfernung der Spaltenbilder, die den Einzelnschwingungen entsprechen und von obiger Differenz abhängt, im Allgemeinen eine endliche seyn. Hieraus geht also hervor, daſs, sobald man die Molecüle eines Gases als vollkommen gleichartig gebaut ansieht, die Verbreiterung der Spectralstreifen aus möglichen ungemein wenig differenten Schwingungsweisen der Molecüle nicht erklärt werden kann.

Es bliebe daher nur übrig, diese wenig differenten Schwingungsweisen zu erklären aus einem ebenso wenig differenten Bau der Molecüle eines und desselben Gases. Abgesehen jedoch von der Schwierigkeit, die es haben würde, dieselben Atome einmal in einer bestimmten, dann wieder in einer äuſserst wenig verschiedenen Gleichgewichtslage anzunehmen, würde aus einer solchen Annahme die thatsächlich eintretende *Verbreiterung* der Spectralstreifen mit steigender Temperatur nicht einzusehen seyn.

Ich glaube daher in der nun folgenden Betrachtung die Voraussetzung festhalten zu müssen: daſs mit Rücksicht auf die Nothwendigkeit ein Molecül eines Gases als ein schwingungsfähiges System aufzufassen, *das Spectrum eines ideellen Gases*, in welchem die Molecüle vollkommen freie elastische Systeme seyn werden, *nur bestehen könnte aus einer Anzahl verschiedenfarbiger Streifen absolut homogenen Lichtes, sobald nur auf die Schwingungsbewegungen der Molecüle allein Rücksicht genommen wird.*

2.

Die Molecüle eines Gases haben nach der Krönig-Clausius'schen Theorie fortschreitende Bewegungen mit sehr bedeutenden Geschwindigkeiten und dieser Umstand, in Verbindung mit dem bekanntan Einflusse der Bewegung eines leuchtenden Punktes auf die Brechbarkeit der ausgesendeten Strahlen, ermöglicht eine Erklärung der Verbreiterung der Spectralstreifen und zeigt die Abhängigkeit der Streifenbreite von der Temperatur und der Dichte (bezogen auf atm. Luft) des glühenden Gases.

Es sey $\lambda_{\prime}$ eine der möglichen Wellenlängen der vom ruhend gedachten Gasmolecül ausgesendeten Lichtstrahlen, so ist, wenn dieses Molecül sich mit der Geschwindigkeit v nach einer Richtung bewegt, die mit der Axe der Collimatorlinse, vom Spalt gegen die Linse als positiv angenommen, den Winkel θ einschliefst, bezüglich der Brechung die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_{\prime}\left(1 - \frac{v \cos \theta}{c}\right)$$

in Rechnung zu bringen, wenn c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Ferner sey δ die Breite des Spaltenbildes und α eine von $\lambda_{\prime}$ abhängige Gröfse, welche für das gegebene Spectroskop angiebt, um welche Distanz sich der Mittelpunkt des Spaltenbildes verschiebt, wenn $\lambda_{\prime}$ um eine Einheit (z. B. eine Einheit der sechsten Decimalstelle) *abnimmt*.

Wären die Gasmolecüle in Ruhe oder bewegten sie sich normal zur Collimatoraxe, so entstünde ein einziges Spaltenbild von der Breite δ, dessen Mittelpunkt $O_{\prime}$ heifsen mag, entsprechend der Wellenlänge $\lambda_{\prime}$. Der Wellenlänge λ wird dann ein anderes Spaltenbild von derselben Breite entsprechen, dessen Mittelpunkt O von $O_{\prime}$ entfernt ist um

$$\xi = \alpha(\lambda_{\prime} - \lambda) = \frac{\alpha \lambda_{\prime}}{c} v \cos \theta.$$

Der gröfste Werth von ξ wird dem gröfsten Werthe von $v \cos \theta$ entsprechen, also von einem Molecüle herrühren, welches sich in der Collimatoraxe mit der gröfsten Geschwindigkeit bewegt. Hieraus kann aber noch nicht auf die Breite des Spectralstreifens geschlossen werden, denn um diese *sichtbare* Breite zu finden, wird man nothwendig die Helligkeitsvertheilung untersuchen müssen, die aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spaltenbilder an einer Stelle des Streifens resultirt. Hiebei sollen in dem Gase nur jene fortschreitenden Bewegungen angenommen werden, die in der dynamischen Theorie der Gase zur Erklärung der Druck- und Wärme-Erscheinungen dienen.

In dem Gasraume, der seine Strahlen durch den Spalt sendet, seyen N Molecüle enthalten und n sey die Anzahl

derjenigen, für welche $v \cos\theta$ einen bestimmten Werth hat. Man wird leicht aus den, der Gastheorie zukommenden Betrachtungen ersehen, daſs diese Zahl ebenso groſs ist, als wenn man allen Theilchen die gleiche mittlere Geschwindigkeit u zuschreiben und also nur θ als veränderlich betrachten würde, daher:

$$n = \tfrac{1}{2} N \sin\theta \, d\theta.$$

Ebenso wird es offenbar erlaubt seyn, für jedes Theilchen statt der augenblicklichen Intensität die gleiche mittlere Intensität i zu setzen, unter welcher gleich diejenige verstanden werden soll, mit welcher ein Punkt des Spaltenbildes beleuchtet wird und welcher Punkt auf der durch $O_{\prime}$ als Anfangspunkt normal zum Spalt geführten x Axe angenommen werden mag. Die Intensität der Punkte eines Spaltenbildes, das der Wellenlänge λ entspricht, ist dann in und auſserdem sey $iN = J$ gesetzt.

Um die Intensität J_x eines Punktes in der Entfernung x anzugeben, mögen zunächst nur die Intensitäten berechnet werden, die den Spaltenbildern für $\lambda < \lambda_{\prime}$ entsprechen. Die dem Falle $\lambda > \lambda_{\prime}$ entsprechenden Intensitäten sind die Spiegelbilder der ersteren bezüglich der durch $O_{\prime}$ parallel zum Spalt geführten Axe. Ferner sind bei der Berechnung zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die äuſsersten Spaltenbilder, die $\theta = 0$ entsprechen, sich *nicht* oder *theilweise* decken.

Für $\theta = 0$ wird ξ, indem man statt v die mittlere constante Geschwindigkeit u setzt, übergehen in

$$\xi_{\prime} = \alpha \frac{\lambda_{\prime} u}{c}.$$

Es sey zuerst $\xi_{\prime} > \frac{\delta}{2}$, die äuſsersten Spaltenbilder sollen also *nicht* theilweise übereinanderfallen, dann giebt die folgende Zusammenstellung die Intensitäten in den einzelnen Punkten:

$$\xi_{,} > \delta.$$

$$1)\quad \begin{cases} \pm x < \frac{\delta}{2}; & J''_x = i \sum\limits_{\xi=0}^{\xi=x+\frac{\delta}{2}} n \\ \frac{\delta}{2} < x < \xi_{,} - \frac{\delta}{2}; & J_x = i \sum\limits_{\xi=x-\frac{\delta}{2}}^{\xi=x+\frac{\delta}{2}} n \\ x > \xi_{,} - \frac{\delta}{2}; & J'_x = i \sum\limits_{\xi=x-\frac{\delta}{2}}^{\xi=\xi_{,}} n \end{cases}$$

$$\xi_{,} < \delta.$$

$$2)\quad \begin{cases} \pm x < \xi_{,} - \frac{\delta}{2}; & J''_x = i \sum\limits_{\xi=0}^{\xi=x+\frac{\delta}{2}} n \\ \xi_{,} - \frac{\delta}{2} < x < \frac{\delta}{2}; & J'''_x = i \sum\limits_{\xi=0}^{\xi=\xi_{,}} n \\ x > \frac{\delta}{2}; & J'_x = i \sum\limits_{\xi=x-\frac{\delta}{2}}^{\xi=\xi_{,}} n \end{cases}$$

Macht man hierin

$$\xi = \alpha \frac{\lambda_{,} u}{c} \cos\theta = \frac{\cos\theta}{\xi_{,}},$$

$$\Sigma n = \tfrac{1}{2} N \int \sin\theta \, d\theta = \tfrac{1}{2} N \frac{[\xi]}{\xi_{,}},$$

$$iN = J,$$

so erhält man die folgenden Werthe:

$$1')\quad \begin{cases} J''_x = \tfrac{1}{2} J \dfrac{x + \frac{\delta}{2}}{\xi_{,}} \\ J_x = \tfrac{1}{2} J \dfrac{\delta}{\xi_{,}} \\ J'_x = \tfrac{1}{2} J \left\{ 1 - \dfrac{x - \frac{\delta}{2}}{\xi_{,}} \right\} \end{cases} \qquad 2')\quad \begin{cases} J''_x = \tfrac{1}{2} J \dfrac{x + \frac{\delta}{2}}{\xi_{,}} \\ J'''_x = \tfrac{1}{2} J \\ J'_x = \tfrac{1}{2} J \left\{ 1 - \dfrac{x - \frac{\delta}{2}}{\xi_{,}} \right\} \end{cases}$$

Bildet man, in den entsprechenden Theilen die $\lambda > \lambda_{,}$ herrührenden Intensitäten hinzufügend, die Summen

$$J''_x + J''_{-x};\quad J'''_x + J''_{-x}$$

und führt noch in diese letztere Summe und in J'_x eine neue Veränderliche ein durch die Gleichung:

$$x = x' + \xi_{,} - \frac{\delta}{2},$$

so zeigt sich folgende Helligkeitsvertheilung:

a) Ist $\xi_{,} > \frac{\delta}{2}$, so besteht der Spectralstreifen aus einem mittleren Theile von der Breite $2\xi_{,} - \delta$ mit constanter Helligkeit $J_x = \frac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi_{,}}$. An diesen setzen sich zu beiden Seiten zwei Ränder von der Breite δ an, in welchen die Intensität von J_x bis Null gleichmäfsig abnimmt, nämlich nach dem Gesetze:

$$J'_x = \tfrac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi_{,}} \left(1 - \frac{x'}{\delta}\right).$$

b) Ist $\xi_{,} < \frac{\delta}{2}$, so übersieht man leicht aus den Gleichungen 2′) das folgende Resultat:

Der Spectralstreifen besteht aus einem mittleren Theile von der Breite $\delta - 2\xi_{,}$ und der constanten Intensität J, an welchen sich zu beiden Seiten zwei Streifen von der Breite $2\xi_{,}$ anschliefsen, in denen die Intensitäten von J bis Null gleichmäfsig abnehmen.

Es möge entsprechend einer sehr kleinen Spaltenbreite im Falle *a*), welcher allein bei etwaigen Messungen in Betracht zu ziehen ist, unter der Breite β des Spectralstreifens die Distanz $2\xi_{,}$ verstanden werden, um welche die Punkte in den Rändern, denen die mittlere Intensität $\frac{1}{2} J_x$ zukommt, von einander abstehen. Diese Distanz ist von δ unabhängig, sobald $\frac{\delta}{2} < \xi_{,}$ ist, doch ist nicht zu übersehen, dafs der Theil mit constanter Helligkeit um so gröfser wird und sich dem $2\xi_{,}$ um so mehr nähert, je kleiner δ gemacht wird.

Entsprechend dieser Definition wird

$$\beta = 2\xi_{,} = \frac{2\alpha\lambda_{,}}{c} \cdot u,$$

oder, wenn man hierin für u seinen Werth in den Einheiten ausgedrückt setzt, wie sie von **Clausius** gewählt wurden:

$$3)\qquad \beta = \frac{2.485^m}{\sqrt{273}} \cdot \frac{\alpha\lambda_{\prime}}{c}\sqrt{\frac{T}{\varrho}}.$$

Die Form der Funktion α kann für das Minimum der Ablenkung und unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Dispersionsformel, wie folgt, gefunden werden. Aus den gemessenen Winkelablenkungen für drei Wellenlängen ist es immer möglich ein dem gegebenen Prismen-System äquivalentes Prisma mit dem brechenden Winkel ε und den Dispersionsconstanten m, n anzugeben. Aus bekannten Formeln ersieht man dann leicht, dafs α proportional seyn müsse dem Ausdrucke:

$$\frac{2n\sin\frac{\varepsilon}{2}}{\lambda_{\prime}^3\sqrt{1-\left(m+n\frac{2}{\lambda_{\prime}^2}\right)^2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}}}.$$

Endlich kann die für β gefundene Formel zweckmäfsig durch eine andere ersetzt werden, indem man die Differenz der Wellenlängen sucht, welche den äufsersten Spaltenbildern entsprechen, d. h. für $\xi_{\prime}$ schreibt:

$$\xi_{\prime} = \alpha\frac{\Delta\lambda}{2}.$$

Auf diese Weise wird aus 3) erhalten:

$$3')\qquad \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\prime}} = \frac{2.485}{c\sqrt{273}}\sqrt{\frac{T}{\varrho}}.$$

Diese letzte Gleichung spricht folgendes Gesetz aus:

Das Verhältnifs der Differenz der Wellenlängen, die den Rändern des Spectralstreifens entsprechen, zur mittleren Wellenlänge dieses Streifens ist,

bei einem und demselben Gase constant für alle Spectralstreifen und

bei verschiedenen Gasen der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct, der Quadratwurzel aus der Dichte aber verkehrt proportional.

Die Breite der Streifen, wie sie dem Auge im Spectroskope erscheint, wird mit der Brechbarkeit der Strahlen zunehmen und zwar etwas rascher als $\frac{1}{\lambda^2}$.

Die Gröfse $\varDelta\lambda$ wird in allen Fällen sehr klein. So findet man für Wasserstoff entsprechend dem Streifen (H_β) die folgenden Zahlen in Milliontel eines Millimeters für die darüber gesetzten Temperaturen:

0°	100°	2500°
$\varDelta\lambda = 0{,}006$,	$\varDelta\lambda = 0{,}012$,	$\varDelta\lambda = 0{,}018$.

Für Sauerstoff werden diese Werthe 4 mal kleiner und noch geringer bei dichteren Gasen. Uebrigens ist für Wasserstoff der Werth von $\varDelta\lambda$ bei 2500° noch immer nahe 14 mal gröfser als der von **Zöllner** mittelst seines Reversionsspectroskopes erzielte wahrscheinliche Fehler aus neun Messungen.

3.

Ich will noch der Erscheinung bei Umkehrung eines Gasspectrums mit einigen Worten erwähnen. Wie schon von mehreren Seiten hervorgehoben wurde, kann nach der oben benutzten mechanischen Anschauung, die Absorption in einem Gase kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, dafs die Gasmolecüle von jenen sie treffenden Wellen zum Mitschwingen angeregt werden, die eine mit der möglichen Schwingungsdauer des Atomcomplexes gleiche Schwingungsdauer besitzen. Hiedurch geht ein Theil der lebendigen Kraft der Lichtbewegung verloren, ohne dafs gleichzeitig wegen der grofsen Masse der ponderablen Atome in dem Gase eine merkbare Temperaturerhöhung eintreten könnte.

Hat nun das Molecül gegen den ankommenden Wellenzug eine Bewegung mit der Geschwindigkeit v, deren Richtung mit der von der Lichtquelle aus gezogenen Normalen zur Wellenebene den Winkel θ einschliefst, so werden die Impulse, welche der Wellenlänge λ entsprechen, mit einer solchen Frequenz das Molecül treffen, als ob dieses ruhte und das ankommende Licht die Wellenlänge

$$\frac{\lambda}{1 - \frac{v\cos\theta}{c}}$$

hätte. Diese mufs aber $\lambda_{\prime}$ seyn, wenn das Molecül mit-

schwingen soll, woraus dann folgt, dafs diejenigen Lichtstrahlen absorbirt werden können, denen die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_{,}\left(1 - \frac{v \cos \theta}{c}\right)$$

zukommt. Es dürfte nicht ohne Interesse seyn hieraus zu bemerken, wie die Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze über das Verhältnifs zwischen Absorption und Emission, nämlich, dafs bei derselben Temperatur ein Gas genau diejenigen Strahlen absorbire, die es aussendet, auch mit Rücksicht auf die Aenderung der Wellenlänge des ausgesendeten Lichtes durch die Bewegung der Molecüle, ihre volle Gültigkeit behält.

Nach diesen Bemerkungen bildet man sich leicht eine Vorstellung über das Aussehen der dunkeln Streifen bei Umkehrung eines Gasspectrums, indem man sieht, dafs die Vertheilung der Dunkelheit eines Streifens und seine Breite genau dieselben Gesetze befolgen, wie sie oben für die hellen Streifen abgeleitet wurden.

Würde die Absorption des continuirlichen Spectrums eine vollständige seyn, so blieben an den dunkeln Streifen nur die unter *a*) und *b*) Art. 2 angegebenen Intensitäten übrig. Bei einem continuirlichen Spectrum von mittlerer Intensität würde dann die Dunkelheit beurtheilt werden nach dem Verhältnisse der den Streifen zukommenden Intensitäten, zu denen der anliegenden Partien des continuirlichen Spectrums. Letztere sind aber, wenn mit I die Intensität für $\delta = \alpha = 1$ bezeichnet wird:

$$I \frac{\delta}{\alpha},$$

daher werden die Verhältnisse, wenn:

$$\xi_{,} > \frac{\delta}{2}, \qquad \frac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda_{,} u};$$

$$\xi_{,} < \frac{\delta}{2}, \qquad \frac{J}{I} \frac{\alpha}{\delta} + \left(1 - \frac{2\xi_{,}}{\delta}\right).$$

Im ersten Falle ist der Grad der Dunkelheit unabhängig von $\frac{\alpha}{\delta}$, und nimmt, wie man aus dem Werthe für u erreicht, in demselben Verhältnifs zu, als β oder $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{,}}$ zunimmt.

Im zweiten Falle hingegen ist der Grad der Dunkelheit abhängig und zugleich von α und δ. Da das zweite Glied überwiegt, so erkennt man das Zunehmen der Dunkelheit bei abnehmendem δ.

[Von den Werthen ähnlicher Verhältnisse ist auch die Möglichkeit abhängig, einen Spectralstreifen auf einem continuirlichen Spectrum sehen zu können. Unter Annahme derselben Bezeichnungen werden die Verhältnisse zwischen der Intensität im Spectrum an der Stelle des hellen Streifens zur Intensität der anliegenden Partien, wenn:

$$\xi_{,} > \frac{\delta}{2}, \qquad 1 + \tfrac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda_{,}\mu};$$

$$\xi_{,} < \frac{\delta}{2}, \; \delta = \mu \, . \, 2\xi_{,}, \; 1 + \frac{1}{2\mu} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda_{,}\mu}.$$

Da im ersten Ausdrucke α nicht vorkommt, so sieht man, dafs obige Intensitätsverhältnisse durch Vermehrung der Dispersionskraft nicht gesteigert werden können. Das faktische Sichtbarwerden der Streifen bei gröfser werdender Dispersion ist daher wohl zurückzuführen, erstlich auf die zunehmende Breite des Streifens, dann auf den Umstand, dafs unser Auge Helligkeitsunterschiede bei geringeren Intensitäten besser wahrnimmt als bei sehr grofsen, endlich auf die höchst wahrscheinliche Nichtcontinuität des Sonnenspectrums selbst innerhalb sehr kleiner Partien, wodurch die Intensität bei sehr grofser Dispersion schneller abnehmen wird als nach obiger Formel, der ein continuirliches Spectrum zu Grunde liegt. Der zweite Ausdruck hingegen liefert eine mit $\xi_{,}$ und daher auch mit α zunehmende relative Intensität. Diese Betrachtungen bleiben im Wesentlichen ungeändert, wenn man auch vorligende Theorie der Spectralstreifen nicht acceptirt, da gewifs ein solcher Streifen nicht aus *absolut* homogenem Lichte besteht.]

Die Stärke der Absorption ist natürlich noch abhängig von der Menge der Molecüle, welche ein Lichtstrahl auf seinem Wege trifft, also von der Dichtigkeit und der Dicke der durchstrahlten Schicht. Nach der hier gegebenen Erklärung kann aber dadurch nur die *Dunkelheit* des Streifens der Gränze näher gebracht werden, die in obiger Rechnung

angenommen ist, die *Breite* des Streifens könnte keine Aenderung erfahren.

Dieses Resultat ist vielleicht im Widerspruche mit einigen Vorstellungen über Absorption. Denn nach einigen Anwendungen des Ausdruckes »verstärkte Absorption« will mir scheinen, dafs man der Dichtigkeit und der Dicke der durchstrahlten Gasschicht auch eine Vermehrung der *Streifenbreite* zuzuschreiben geneigt sey.

Ich kann mir aber, bei ideellen Gasen wenigstens, keinen annehmbaren Grund hiefür denken. Wollte man etwa auf einen ähnlichen Vorgang hinweisen, wie er bei tönenden Körpern beobachtet wird, wonach diese auch durch Töne, die vom Eigenton abweichen, wenn auch mit geringerer Intensität, in's Mitschwingen versetzt werden können und diese geringere Intensität bei gehöriger Dicke der Schicht merkbar werden könnte; so ist einzuwenden, dafs dieser Umstand in der unvollkommenen Erfüllung der Gränzbedingungen bei tönenden Körpern seinen Grund hat, daher bei einem freien Körper ganz entfällt.

Die Verbreiterung der *dunkeln* wie der *hellen* Streifen wird also wohl in denselben Umständen seinen Grund haben.

4.

Ich will den erhaltenen Resultaten einige Bemerkungen hinzufügen und nahe liegende Folgerungen ziehen.

Ganz abgesehen von der Mefsbarkeit der Streifenbreite kann schon ihre blofse Vergleichung einige Aufschlüsse gewähren. Zeigen sich in einem Gasspectrum naheliegende Streifen von differenter Breite, so würde dieses auf ein Gemische von verschieden dichten Gasen oder auf verschiedene allotropische Zustände desselben Gases hinweisen. In dieser Beziehung scheinen mir im Sauerstoffspectrum einer Geifsler'schen Röhre (ich kenne es leider aus Mangel an Hilfsmitteln nur sehr unvollkommen) einige feine Linien im Blau auf das dichtere Ozon hinzuweisen, dessen Gegenwart in Folge der elektrischen Entladungen wohl zu erwarten steht. — Ob das Auftreten neuer Linien durch intensiver

gewordene Schwingungen derselben Molecüle oder durch allotrope Zustände zu erklären sey, ließe sich ebenfalls durch Beachtung der Breite dieser Linien entscheiden.

Bei demselben Gase erlaubt die Breite des Streifens einen Schluſs auf seine Temperatur. Besonders an Himmelskörpern, wo alle anderen Mittel fehlen, müſste eine solche Schätzung von Interesse seyn. Es sind auch Verbreiterungen, namentlich an den Wasserstofflinien, an denen sie der geringen Gasdichte wegen am ersten auffallen muſsten, beobachtet worden, und zwar von Lockyer bei (H_β), von Ångström bei einer vierten Wasserstofflinie (*h*) im Spectrum der Protuberanzen, von Huggins eine sehr bedeutende Verbreiterung von (H_β) im Sirius-Spectrum u. s. f. Lockyer und Frankland schlieſsen zwar aus ihren Versuchen, daſs solche Verbreiterungen nur dem höheren Druck des Gases zuzuschreiben seyen, es scheint mir jedoch nicht zweifelhaft, daſs in diesen Versuchen das Gas bei höherem Druck auch eine sehr bedeutend höhere Temperatur während des Glühens gehabt hat.

Von Huggins und Lockyer sind auch Verbreiterungen gewisser *dunkler* Linien im Spectrum des Kernes der Sonnenflecke zuerst beobachtet worden, die demnach auf eine höhere Temperatur der den Kern bildenden Gase und Dämpfe schlieſsen lassen im Vergleiche zu dem Theil der Sonnenatmosphäre, in welchem die Fraunhofer'schen Linien entstehen. Könnte nicht dieser Umstand einen Anhaltspunkt geben für die Lage des Sonnenflecken-Kernes gegen die Sonnenatmosphäre?

Die Messungen der Streifenbreiten würden über Temperatur und Dichte nicht nur relative Beziehungen zu Tage fördern, sondern es wäre möglich aus ihnen wenigstens angenäherte Werthe dieser Gröſsen abzuleiten. Diese hätten immerhin, so wenig auch die Genauigkeit mit anderen Temperatur- und Dichten-Messungen verglichen werden kann, eine Bedeutung in Fällen, wo andere experimentelle Methoden ihren Dienst versagen oder die Objecte nicht zugänglich sind. Die Glüh-Temperaturen der Gase in Geiſs-

ler'schen Röhren, die Temperaturen der Gase und Dämpfe bekannter Stoffe in der Sonnen- und Stern-Atmosphäre, die Dampfdichten mancher schwer flüchtiger Körper könnten, besonders bei nicht zu grofsen Dichten der entsprechenden Gase, eine beiläufige Werthermittelung erfahren. Endlich wären Messungen an den Streifen eines und desselben Gases, z. B. an den Wasserstofflinien geeignet, einen experimentellen Nachweis für die Richtigkeit der dynamischen Gas-Theorie zu liefern, selbst wenn man sich nur auf *eine* Temperatur beschränkte, da bei einer anderen als der angenommenen Ursache für die Verbreiterung der Streifen kaum das oben gefundene Gesetz ebenfalls zutreffen könnte. Entscheidender, aber auch wegen der Temperaturmessung schwieriger, wäre freilich der Vergleich der Breiten eines und desselben Streifens bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den vorhandenen Spectroskopen von grofser Dispersionsfähigkeit dürften aber derartige angenäherte Messungen, namentlich wenn man das Beobachtungsfernrohr durch das von Zöllner an seinem Reversionsspectroskop angebrachte ersetzt und so das Princip der doppelten Bilder benutzt, nicht in das Bereich der Unmöglichkeit gehören.

Uebrigens möge nicht vergessen werden, dafs die erhaltenen Resultate strenge nur für ideelle Gase gelten. Wenn aber, namentlich bei zunehmendem Druck dem das Gas unterworfen wird, oder bei Dämpfen, eine Abweichung von diesem ideellen Zustande vorhanden ist, d. h. wenn die Weglänge, während welcher ein Molecül in der Wirkungssphäre eines anderen verweilt, nicht mehr verschwindend klein ist gegen die mittlere Weglänge; werden nothwendig auch Veränderungen im Spectrum diesen Umstand anzeigen. In diesem Falle wäre zu erwägen, dafs die Schwingungsdauern eines Atomcomplexes durch die gegenseitigen Wirkungen zweier Molecüle während eines nicht mehr verschwindend kleinen Wegtheiles geändert werden, und zwar augenscheinlich die gröfseren Aenderungen auf einer kleineren Wegstrecke als die kleineren. Es werden also neue Schwingungsdauern auftreten, deren Intensität im Spectrum um so

kleiner sich zeigen wird, je gröfser ihre Abweichung von der Schwingungsdauer des Gasmolecüls im ideellen Zustande ist. Hiedurch wird ein Spectralstreifen nach beiden Seiten hin ein verwaschenes Aussehen erhalten und der beleuchtete Theil mit zunehmendem Druck um so mehr sich ausdehnen, je mehr das beobachtete Gas in seinem Verhalten vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht. Diese Erklärung stimmt sehr wohl mit den Wüllner'schen Versuchen, nach welchen das Verwaschenwerden bei Sauerstoff und Stickstoff unter viel niedrigeren Druckkräften eintrat, als bei Wasserstoff. Wie das schliefsliche Auftreten des continuirlichen Spectrums erklärt werden kann, wage ich jetzt noch nicht auszusprechen.

Ich hätte freilich gewünscht, die hier dargelegte Theorie einer experimentellen Untersuchung unterziehen zu können, vielleicht wären dann manche Bemerkungen weggefallen, andere hinzugekommen. Da es mir leider wegen Mangel an Hilfsmitteln nicht vergönnt ist, diese Arbeit zu unternehmen, mir aber die Consequenzen aus obiger Theorie doch wichtig genug erscheinen, um sie einer Würdigung werth zu erachten; so will ich sie der Aufmerksamkeit der mit kräftigen Spectralapparaten versehenen Physikern empfehlen, gewärtig, in manchen Punkten, in denen mir der Augenschein mangelt, vielleicht eine Berichtigung erfahren zu müssen.

Graz, im Januar 1870.

VII. *Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides;* *von Carl Schultz-Sellack.*

Die vielfach sich widersprechenden älteren Angaben über die Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrides hat Marignac zusammengestellt und berichtigt [1]). Derselbe fand das Verhalten des Schwefelsäure-Anhydrides in der That nicht unveränderlich, und nahm deshalb zwei Modificationen desselben an. Diese werden charakterisirt: 1) Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° schnell zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren bei 18° zum gröfsten Theil schmilzt. 2) Das Anhydrid ist nach längerem Aufbewahren nicht mehr schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem Anhydrid.

H. L. Buff [2]) hat später für Schwefelsäure-Anhydrid angegeben: Siedepunkt 46° bis 47°, Erstarrungspunkt 25°, Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr 29°,5, unter gewöhnlichem Luftdruck bedeutend höher; letztere Angabe ist unwahrscheinlich, da in dem zugeschmolzenen Rohr durch die Dampfspannung bei 29°,5 nur eine geringe Druckvermehrung stattfindet.

Schwefelsäure Anhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über eine Schicht von Phosphorsäure-Anhydrid im zugeschmolzenen Glasgefäfs völlig gereinigt, zeigt folgende Eigenschaften.

Kühlt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär und die Flüssigkeit erstarrt in langen durchsichtigen Prismen; zuweilen läfst sich die Flüssigkeit bis nahe 0° abkühlen und erstarrt dann beim Schütteln plötzlich, indem das Thermometer auf 16° steigt. Die durchsichtigen Prismen schmelzen bei derselben Tem-

1) *Ann. chim.* [3] XXXIX, 193.
2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 151.

peratur, und man erhält häufig wieder eine unveränderte Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der geschmolzenen Masse weifse Flocken zurück, welche sich zu Warzen von feinen weifsen Nadeln vergröfsern, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weifse Masse verwandelt; das Thermometer ist während dieses Vorganges *nicht stationär*. Dieselbe Umwandlung geschieht nach einiger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt; bei Temperaturen über 27° bleibt das flüssige Anhydrid unverändert, und wenn ein Theil desselben sich bei niedrigerer Temperatur umgewandelt hatte, so schreitet die Umwandlung bei dieser Temperatur nicht weiter fort.

Erwärmt man die feste Masse, in eine Glasröhre eingeschmolzen, von allen Seiten gleichmäfsig, so bleibt sie noch bei 50° unverändert fest, bei höheren Temperaturen wird sie allmählig flüssig, um so schneller, je höher die Temperatur ist, aber selbst wenn ein eingeschlossenes Thermometer 80° zeigt, ist fortgesetztes Erhitzen nöthig. Das Flüssigwerden des festen Anhydrides ist also keine Schmelzung im gewöhnlichen Sinne, so wenig wie die Bildung des festen weifsen Anhydrides aus dem flüssigen ein Erstarren im gewöhnlichen Sinne, vielmehr eine moleculare Umwandlung anderer Art, welche innerhalb gewisser Temperaturgränzen vor sich geht. Die aus dem festen Anhydrid erhaltene Flüssigkeit zeigt die Eigenschaften, welche oben für das flüssige Anhydrid angegeben sind.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid erfährt durch Wärme eine aufserordentlich starke Ausdehnung; wenn man flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid in einer cylindrischen Röhre von 20° auf 100° erwärmt, so sieht man die Flüssigkeitssäule um mehr als $\frac{1}{6}$ sich vergröfsern. Durch Beobachtung an einem mit dem Anhydrid gefüllten Dilatometer fand ich das Volumen zwischen 25° und 45° von 1 auf 1,055 zunehmen; daraus berechnet sich der mittlere scheinbare Ausdehnungscoëfficient für 1° zu 0,0027. Ein wenig kleinerer Werth

kann aus den von Buff[1]) angegebenen Bestimmungen abgeleitet werden. Das Schwefelsäure-Anhydrid hat also von allen bekannten Flüssigkeiten, unterhalb der Siedetemperatur, den gröfsten Ausdehnungscoëfficienten, welcher *mehr als zwei Drittel von dem der Gase* beträgt. Nur bei Temperaturen weit oberhalb ihres Siedepunktes zeigt flüssige Kohlensäure und andere Flüssigkeiten einen so grofsen Ausdehnungscoëfficienten.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet unter 760mm Quecksilberdruck bei 46°; bei 20° beträgt sein Dampfdruck etwa 200mm Quecksilber. Das vollständig in den festen Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum gebracht, keine wahrnehmbare Dampfspannung, es bildet indessen sehr allmählig Dampf. Zerbricht man ein mit dem festen Anhydrid gefülltes Kügelchen in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasgefäfs, so findet man bei 20° nach 8 Tagen eine Dampfspannung von 30 bis 40mm Quecksilber. Bei erhöhter Temperatur ist die Dampfbildung reichlicher; wenn man diesen Dampf abkühlt, so erhält man das flüssige Anhydrid. Wenn man deshalb festes Anhydrid, welches in einem Rohr eingeschlossen ist, erwärmt, während ein Theil des Gefäfses kalt bleibt, so verdichten sich an diesen Stellen die gebildeten Dämpfe zu einer Flüssigkeit und man kann auf diese Weise schon bei 30° eine scheinbare Schmelzung des festen Anhydrides beobachten.

Läfst man gröfsere Mengen des festen Anhydrides in den festen Zustand übergehen, so zeigen dieselben noch nach längerem Aufbewahren, im Vacuum sogleich eine beträchtliche Dampfspannung; man kann daraus schliefsen, dafs die Umwandlung in den festen Zustand erst nach langer Zeit vollendet ist.

Der Dampf sowohl des flüssigen als des festgewordenen Anhydrides zeigt die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74 bis 2,77 gefunden (berechnet SO_3 2,76). Um die Dampfdichte des festen Anhydrides zu bestimmen, wurde in einer

1) Buff, l. c.

luftleeren Glaskugel, an welche ein meterlanges, 4mm weites Glasrohr angeschmolzen war, ein Kügelchen der Substanz zerbrochen; wenn sich nach längerer Zeit Dampf gebildet hatte, wurde die Spannung desselben nach Oeffnung des Rohres unter Quecksilber gemessen, das Rohr nahe der Kugel abgeschnitten und die Menge des Dampfes in der Kugel durch Zersetzen mit Wasser und Fällung als schwefelsaures Baryum bestimmt.

Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäure-Anhydrides charakterisiren:

1) *α-Schwefelsäure-Anhydrid*, erstarrt bei + 16° in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen, siedet bei 46°.

2) *β-Schwefelsäure-Anhydrid*, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersten, bildet aufserordentlich feine weifse Nadeln; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählig Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modification haben; es wird bei Temperaturen über 50° allmählig flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Modificationen sind sehr verschieden. Flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ist mit Schwefelsäurehydrat in jedem Verhältnifs mischbar. Enthält die Mischung auf 10 Th. Anhydrid 1 bis 2 Th. Säure, so scheidet sich daraus allmählig β-Anhydrid aus; enthält die Mischung mehr Säure, so giebt sie selbst bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; steigt die Säuremenge bis auf 5 Th. gegen 10 Th. Anhydrid, so können aus der Mischung Krystalle von Doppelschwefelsäure erhalten werden. Das β-Anhydrid löst sich in Schwefelsäure aufserordentlich langsam auf.

Mit Schwefligsäureanhydrid ist flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ebenfalls in jedem Verhältnifs mischbar; ist Schwefligsäure-Anhydrid im Ueberschufs, so erhält man auch bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; aus einer Mischung gleicher Theile setzt sich beim Abkühlen β-Anhydrid

ab, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder löst; überwiegt die Menge des Schwefelsäure-Anhydrides, so wird ein Theil der Mischung auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Eine chemische Verbindung beider Anhydride, welche H. Rose[1]) vermuthete, scheint nicht zu bestehen; indessen kann man auf eine starke Anziehung zwischen beiden schliefsen aus der Erhöhung des Siedepunktes. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Anhydride siedet bei + 5°; Zinnchlorid, $SnCl_4$, welches mit Schwefligsäure-Anhydrid ebenfalls mischbar ist, erhöht den Siedepunkt nur bis etwa — 5°; aber auch durch Beimischung von Aether wird der Siedepunkt der schwefligen Säure bedeutend erhöht.

Schwefelkohlenstoff ist bei 30° mit flüssigem Schwefelsäure-Anhydrid vollkommen mischbar, bei niedrigeren Temperaturen ist die Mischbarkeit beschränkt; bei 15° nimmt jede der Flüssigkeiten nur etwa $\frac{1}{8}$ von der anderen auf. Eine Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelkohlenstoff siedet bei 34°. Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure-Anhydrid wirken chemisch auf einander ein, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäurehydrat; nach einiger Zeit scheidet sich aus der Mischung eine braune zähflüssige Masse ab.

Man könnte geneigt seyn, das β-Schwefelsäure-Anhydrid als polymere Modification aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser, und bildet in hoher Temperatur allmählig Dämpfe von Cyansäure[2]). Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens, in

1) Pogg. Ann. Bd. 39. 173.

2) *Troost & Hautefeuille*, *Compt. rend.* 67. 1345.

einen Zustand übergehen, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

Berlin, 12. December 1869.

VIII. *Ueber Klangfiguren durch Luftvibrationen gebildet; von F. Melde.*

Im vierten Hefte des dritten Bandes dieser Annalen 1869 S. 560 hat Hr. Vierth einige Mittheilungen über Schwingungen von Luftplatten gemacht, die mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen.

1. Zunächst sind die Klangfiguren, welche Hr. Vierth beschreibt, nicht unbekannt, indem bereits im Jahre 1831 Faraday deren Zustandekommen erwähnt und auch Einiges zur Erklärung dieses Zustandekommens mittheilt. Um sich hiervon zu überzeugen, lese man die betreffenden Stellen der schönen Arbeit Faraday's, die unter dem Titel »Ueber eine eigenthümliche Klasse akustischer Figuren, und über gewisse Formen, welche Gruppen von Theilchen auf schwingenden elastischen Flächen annehmen« auch in diese Annalen (Jahrg. 1832, Bd. XXVI, S. 193) übergegangen ist, nämlich die Absätze 29, 30, 31 und 62.

Diese Faraday'schen Klangfiguren, die gebildet werden, wenn einer schwingenden Platte: Metall- oder Glasscheibe oder einer Membran, eine ruhende von einer gewissen Gränze an mehr und mehr in damit paralleler Lage von oben oder von unten genähert wird, und im einen Fall auf die schwingende, im anderen Fall auf die ruhende Platte Lycopodium oder am Besten Korkfeilicht gestreut wird, haben ferner die gröfste Aehnlichkeit mit den Klangfiguren, welche vor einiger Zeit Hr. Prof. Kundt in diesen Annalen (Jahrg. 1869, Bd. 137, S. 456) bekannt machte, deren Zu-

standekommen aber unter anderen Bedingungen erfolgt. Die Kundt'schen Klangfiguren betrachte ich meinerseits, und ich glaube auch Hr. Kundt, als durch Longitudinalschwingungen einer Luftplatte erzeugt, die durch kräftige Stöfse von einem Punkte aus erregt werden. Die betreffende Luftplatte liegt hierbei zwischen zwei parallelen Flächen, die an der Bewegung selbst keinen Antheil nehmen, weder an den ursprünglich erregten Longitudinalstöfsen des Glasstabs, noch an den mit diesen nun auftretenden Luftreibrationen. Wenigstens würde man, falls etwa solche Erzitterungen der abgränzenden Wände stattfinden sollten, diese auf irgend eine Weise wegschaffen können. Also eine schwingende Platte ist bei den Kundt'schen Figuren nicht nöthig, und mit Rücksicht hierauf sind diese Klangfiguren von den Chladni'schen Figuren meines Erachtens völlig unabhängig und ihrem Charakter nach auch keineswegs die Analoga der Chladni'schen Figuren für Luft. Denn die Chladni'schen Figuren kommen vorzugsweise durch Transversalbewegungen der Scheibe zu Stande, während die Kundt'schen lediglich durch Longitudinalbewegungen der Luftmasse gebildet werden, und Transversalbewegungen im Sinne wie bei einer festen Scheibe mit freien Oberflächen bei einer Luftmasse nicht möglich sind.

2. Diejenigen Klangfiguren bei festen Scheiben und Membranen, welche den Kundt'schen entsprechen, kennt man noch nicht in genügender Vollständigkeit. Es müfste nämlich ein Mittel erfunden werden: eine Scheibe von einem beliebigen Punkte aus gleichmäfsig nach allen Richtungen hin in *longitudinale* Erschütterungen zu setzen, ebenso wie von dem stofsenden Glasstab aus diese Wellen sich in die Luftmasse verbreiten. Beschränkt man sich auf eine Erregungsstelle, die am Rande der Scheibe liegt, so läfst sich allerdings durch einen Glasstab, den man, in der Ebene der Scheibe gelegen, ankittet, eine Longitudinalerregung der Scheibe ermöglichen, und wird man eine Reihe von Klangfiguren hierbei erhalten; aber selbst diese sind noch nicht näher untersucht, geschweige solche, die erhalten würden,

wenn es gelänge, von einem anderen Orte der Scheibe aus solche Longitudinalwellen gleichmäfsig ringsherum zu entsenden.

Also diese Kundt'schen Figuren haben zunächst mit den eigentlichen Chladni'schen nichst zu schaffen. Ihre Formen brauchen defshalb mit keiner Form einer Figur, welche etwa eine der, die Luft abgränzenden, festen Platten giebt, im Zusammenhange zu stehen.

Ganz anders ist es mit den Faraday'schen. Diese Curven kommen dadurch zu Stande, dafs eine Scheibe nach einer bestimmten Weise transversal schwingt und von *verschiedenen* Centren aus die darüber oder darunter liegende Luftplatte in Erschütterungen setzt, wobei die Luftmasse einestheils mit der schwingenden Scheibe gewissermaafsen Biegungen erleidet und anderntheils jedenfalls auch Longitudinalschwingnngen oder Strömungen zwischen den Platten annimmt. Die Figuren, die dadurch erzeugt werden, schliefsen sich ihrer allgemeinen Form nach aufs Engste an die, der Scheibe zukommende Schwingungsart an, und sobald ein anderer Ton der Scheibe entlockt wird, setzt sich die Schwingungsfigur der Luft auch ebenfalls dem entsprechend um.

Die Bildung der Kundt'schen Figuren erfolgt der Art dafs sich ein eigenthümliches Rippensystem um gewisse Mittelpunkte lagert, die als einfache und doppelte Kanten von Hrn. Kundt bezeichnet worden sind. Die Faraday'schen Curvenfiguren kommen dadurch zu Stande, dafs dieses Rippensystem umgekehrt schliefslich die Stellen einnimmt, welche der Sand bei der Chladni'schen Figur auf der schwingenden Scheibe besetzte. Auch in diesem Umstande könnte vielleicht eine Verschiedenheit im Wesen der beiden Bildungen erkannt werden. Doch werden genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand erst abzuwarten seyn und es ist trotz dem Mitgetheilten denkbar, dafs beiden Erscheinungen eine gemeinsame Ursache zu Grunde liegt, die nur in einem Falle aus secundären Gründen äufserlich etwas Anderes hervorruft.

3. Ich will nun im Folgenden noch einige Mittheilungen über die Methoden machen, die man anwenden kann um die Faraday'schen oder die Kundt'schen Klangfiguren zu erzeugen. Abgesehen also von der Methode Faraday's und der Vierth'schen gelingen dieselben schön, wenn man die Scheibe, welche schwingen soll, mit einem Streichstäbchen versieht und dieses mit nassen Fingern anstreicht. Stellt man die Scheibe hierbei vorher auf einige Finger, und streut Sand darauf, so wird man die eine oder andere Chladni'sche Klangfigur angezeigt bekommen; ordnet man nach ihr die Finger sorgfältiger, so wird die Figur reiner. Ohne sie zu verrücken, klebt man jetzt unter die Scheibe an einigen passenden Stellen kleine gleich dicke Filzstückchen mit Wachskitt auf, setzt die Scheibe auf eine Unterlage worauf vorher das Korkfeilicht gebracht worden ist und streicht erstere an. Man wird dann die betreffende Faraday'sche Figur unter der Chladni'schen haben und kann beide mit einander vergleichen. Diese Methode gestattet ebenso leicht, die schwingende Scheibe, mit Korkfeilicht bestreut, zu unterst zu nehmen, wodurch allerdings nicht gleichzeitig darüber die Chladni'sche hervorgerufen werden kann. Diese beiden Versuche müssen demnächst näher verglichen werden, indem sie mir nicht genau dieselben Erscheinungen darzubieten scheinen, wie man auch von vornherein erwarten kann. Denn im ersten Fall liegt das Korkfeilicht auf einer ruhenden, im letzteren auf einer schwingenden Scheibe. Von der Stelle, die man dem Fuſse des Streichstäbchens giebt, hängt natürlich die zu erwartende Figur ab, und muſs noch erwähnt werden, daſs auf diese Weise nicht gerade die höheren Töne einer Scheibe hervorgebracht werden können. Will man solche Schwingungsarten sehen, so muſs man gröſsere Glasplatten nehmen, die bei derselben Tonlage mehr Abtheilungen bilden wie eine kleinere.

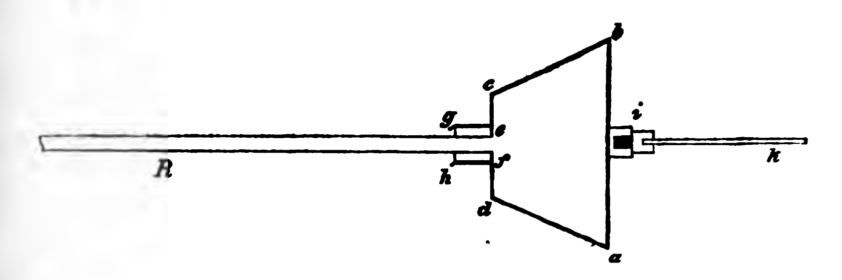
4. Diejenige Manier, welche mir bisher die schönsten Resultate lieferte, besteht in Folgendem. Man kitte einen Glasstab oder eine Glasröhre in der Mitte senkrecht auf

eine Glasscheibe (meine war quadratisch und über einen Quadratfufs grofs) und erzeuge den tiefsten Longitudinalton der Röhre, indem man sie etwa in der Mitte mit der linken Hand festhält und mit der rechten durch ein nasses Läppchen in Vibration setzt. Bekommt man hiebei einen klaren anhaltenden Ton, so ist die Sache gut, wo nicht, so breche man nach und nach kleine Stücke von der Röhre ab und probire immer, ob sie mit der Scheibe zusammen einen nach und nach besseren Ton gebe. Sobald dieser nun erreicht ist, wird man durch auf die Scheibe gestreuten Sand bekanntermafsen eine schöne Chladni'sche Klangfigur erhalten. Man läfst nun diese ungestört, klebt wiederum Filzstückchen unten an, setzt die Scheibe mit dem Stab auf eine Unterlage, am besten eine zweite Scheibe, und streicht die Glasröhre wieder an. Im Moment wird man dann eine tadellose Faraday'sche Klangfigur erhalten, vorausgesetzt, dafs vorher auf die untere Scheibe Korkfeilicht gestreut worden war. Das Aufkitten der Glasröhre oder des Glasstabes auf die Scheibe geschieht am besten so, dafs man erst einen Korkstopfen mit einem dem Stabe entsprechenden Loche durchbohrt, dann erst den Kork mit Kitt (Mischung von Wachs und Colophonium) aufkittet, erkalten läfst, dann das Loch mit heifsem Kitt vollgiefst, hierin das etwas erwärmte eine Ende des Stabes setzt, und durch eine vorher schon passend aufgestellte Korkzange in verticaler Lage erhält bis der Kitt völlig erhärtet ist.

Diese Methode kann meines Erachtens ein Mittel abgeben, um zu beweisen, dafs die Kundt'schen Figuren andere sind wie die Faraday'schen. Zu dem Ende verschaffe man sich die von Hrn. Kundt angegebene einfache Einrichtung, um die Luftplatten in Vibration zu bringen. Man wähle bei ihr genau dieselbe Gröfse der Scheiben wie bei der von mir eben beschriebenen Manier; man regulire ferner die Länge des stofsenden Longitudinalstabs bei dem Kundt'schen Apparate so, dafs er genau denselben Longitudinalton giebt wie der meinige; man setze ferner die Scheiben in gleichen Abstand von einander und führe beide

Versuche neben einander aus, so wird man erkennen, ob die erhaltenen Figuren dieselben sind oder nicht. Im letzteren Falle begreift man, dafs derselbe Ton in Verbindung mit einer schwingenden Platte etwas Anderes liefert als ohne diese.

5. Eine dritte Methode, Lufträume in Bewegung zu setzen, habe ich in folgender Einrichtung kennen gelernt. Nebenstehende Figur zeigt in *abcd* einen abgestumpften



Kegel von Weifsblech, der an seiner schmalen Basis *cd* sich noch in einen Cylinder *efgh* fortsetzt, so, dafs in diesen eine Glasröhre *R* mit ihrem einen Ende eingekittet oder wenigstens mittelst eines Korks festgemacht werden kann. Dieser Blechkörper mit der Röhre bildet ein System, das wenn bei *i* das Glasstäbchen *k* angekittet und mit nassen Fingern gerieben wird, ins Tönen geräth, und ein Ton auftritt, dessen Höhe abhängt einmal von dem Blechkörper, sodann von der eingekitteten Röhre, und dann jedenfalls auch von dem Medium, welches den Raum der Röhre und des Blechkörpers ausfüllt, d. h. der Ton wird wesentlich modificirt, wenn man statt Luft sich als ausfüllenden Körper Wasser dächte.

Die Dimensionen meines Apparats setze ich hieher. Die Seite *ab*, also der Durchmesser der grofsen Basis war 143 Millim. lang, desgleichen *cd* gleich 62^{mm}, ferner die Seite $ad = bc = 86^{mm}$; $ef = gh = 24^{mm}$, ebenso $eg = fh = 24^{mm}$. Der äufsere Durchmesser der Röhre betrug bei einer Länge derselben von 158 Centim., 14^{mm},5. Das Streichstäbchen

war bei *i* eingekittet oder vielmehr eingeschraubt, indem sein unteres Ende eine kleine Schraubenspindel trug, die in die Mutter *i* eingeschraubt werden konnte.

Streut man nun in die Röhre Korkfeilicht und streicht das Stäbchen, so wird man sofort gewahren, wie jenes Rippensystem zum Vorschein kommt, das Hr. Kundt erhielt als er mittelst eines longitudinal schwingenden Stabs das eine Ende der Luftsäule erschütterte, d. h. es werden sich Wellenlängen abgegränzt zeigen und aufserdem jene kleinen linearen Abgränzungen, die Hr. Kundt in diesen Annalen Bd. 127, S. 497 beschrieben und deren Erklärungsweise bis jetzt noch nicht genügend gegeben werden konnte. Selbstverständlich hat man es hier mit viel tieferen Tönen zu thun, als wenn man die Luft durch einen longitudinal tönenden Glasstab in Erschütterung setzt. Die Wellen sind in Folge dessen viel länger, die Zahl der Riefen auf einer Welle viel gröfser. Man kann den ganzen Apparat in der Hand halten und mit Leichtigkeit ihn hier und da vorzeigen. Führt man in das andere Ende der Röhre einen verstellbaren Stempel ein, so läfst sich der Einflufs der Länge der Luftsäule auf die Bildung der Knotenlinien studiren; kurz es wird diese Methode sich nicht unfruchtbar erweisen bei der Verfolgung der hieher gehörenden und zum Theil noch zu lösenden Fragen.

Ohne Zweifel wird man das ganze System leicht so einrichten können, dafs man statt Luft ein anderes Gas berücksichtigen kann; aber statt der Gase überhaupt wird man auch Flüssigkeiten einfüllen können. Ein Versuch, wobei Wasser eingefüllt und Sand in die Röhre gebracht worden war, lieferte zwar bis jetzt kein rechtes Resultat; aber man lasse ein kleines Luftbläschen eintreten und man wird an ihm eigenthümliche Bewegungen nach gewissen Stellen hin beobachten, falls man die Tonerregung in folgender Weise erzielt. Man schraube das kleine Streichstäbchen, um es vor einem Zerbrechen zu bewahren, ab, und streiche statt seiner energisch die Glasröhre mit einem nassen Lappen an. Sie wird vielleicht nicht sehr entschieden tönen, aber man

merkt sofort an dem Ton, dafs es nicht ihr Longitudinalton, sondern der Ton des ganzen Systems ist; sobald er eintritt, wird man das Luftbläschen wandern sehen. Auch in dem Falle, wenn Luft im Systeme ist und man Korkfeilicht in der Röhre hat, kann man diese anstatt des Konus zunächst zum Tönnen bringen, dadurch dafs man durch energisches Streichen an ihr das ganze System in Bewegung setzt.

6. Den eigenthümlichen Blechkonus mit seinem Streichstäbchen kann man nun auch benutzen um eine Luftplatte in Erschütterungen zu setzen. Zu dem Ende nahm ich zwei grofse runde Elektrisirmaschinenscheiben und kittete in die obere, die in einem der Sache entsprechenden Abstand parallel zur unteren durch kleine Filzstückchen aufgesetzt war, den Blechkonus mit dem eben bezeichneten Kitte fest. Sobald einige Zeit lang der Ton des Konus erhalten, und dann die obere Scheibe abgehoben wurde, zeigten sich die Curvensysteme im Korkfeilicht, natürlich ein concentrisches System, falls die Centren der Scheiben zusammenfielen. Als Sand auf die obere Platte aufgestreut wurde, bewegte sich dieser ebenfalls, zum Beweise, dafs nicht allein die Luft erschüttert wurde. Es fragte sich daher: waren diese Systeme rein durch Longitudinalschwingungen der Luft erzeugt, oder hatten auch die Schwingungen der oberen Platte hierbei mitzusprechen, d. h. sind es rein die Kundt'schen Figuren oder die Faraday'schen oder etwa ein Mittelding? Ich kann gegenwärtig keine genügende Antwort hierauf geben, hoffe jedoch in Kurzem in der Lage zu seyn, über diesen Gegenstand Näheres mittheilen zu können.

7. Noch möchte ich erwähnen, dafs man die unter Absatz 3 beschriebene Manier auch benutzen kann, um *zwei* Scheiben unter einander zum Tönen zu bringen und so gewissermafsen *Interferenzfiguren* zu erzeugen. Man spanne nämlich zwei Glasscheiben in paralleler Lage, wie es Hr. Vierth in seiner eben erwähnten Arbeit angiebt, in den Schraubstock, wie er zur Erzeugung der Chladni'schen Klangfiguren fast in Jedermanns Hand ist, versehe aber jede mit einem Streichstäbchen. Hat man vorher auf die unterste

Platte Korkfeilicht gebracht und kittet die Stäbchen so auf, dafs jede Scheibe z. B. den Ton giebt mit dem Eckenkreuz als Klangfigur, so kann man die eine um die andere um 45° drehen und dann beide anstreichen. Man wird dann sehen, wie hierbei die eine Bewegung des Feilichts modificirt wird, falls die andere Scheibe mittönt. Die Scheiben wird man leicht so herrichten können, dafs sie genau gleiche Töne geben und wird durch Uebung es auch dahin zu bringen wissen, dafs die beiden Töne möglichst gleich stark sind.

Marburg den 9. Februar 1870.

IX. *Beobachtungen an der Flamme eines Argand'schen Gasbrenners dessen Zugglas beseitigt ist; von E. Reusch.*

Der Argand'sche Gasbrenner, an welchem die folgenden Beobachtungen gemacht sind, besteht aus einem Porcellanrohr, in dessen obere Ringfläche 32 Löcher im Kreis gebohrt sind. Der Brenner ist 50^{mm} hoch, hat 14^{mm} inneren, 24^{mm} äufseren Durchmesser und erhält das Gas durch ein seitliches Rohr, so dafs der untere Theil des inneren Hohlcylinders mit dem Daumen verschlossen werden kann. Das Zugglas ist nicht aufgesetzt.

1. Bei reichlichem Gaszuflufs entsteht im Innern der Flamme in kleiner Höhe über dem Brenner ein eigenthümliches wandelbares und defswegen schwer zu beschreibendes wulstförmiges Wirbelgebilde, das einige Aehnlichkeit hat mit den bekannten Ringen von Phosphorwasserstoffgas oder Tabakrauch. Ein Strom glühenden, in unvollständiger Verbrennung begriffenen Leuchtgases scheint sich in der inneren Wölbung der Flamme mit der von unten zuströmenden Luft spiralförmig zu verflechten. Der obere Theil des Wul-

stes ist dunkelroth und trüb; der untere viel heller. Unter Umständen scheint das Wirbelgebilde ganz fest zu stehen und zeigt dann die Spiralen in deutlichster Weise; bei vermindertem Gaszuflufs vibrirt aber das Gebilde in demselben Tempo, in welchem die Flamme flackert. Glühende Kohlentheile wirbeln blitzähnlich im Innern herum.

Durch Annäherung des Fingers an die untere Oeffnung wird das Gebilde gewöhnlich ungleichmäfsig verzogen und zieht sich weiterhin in die innere Höhlung zurück, wo es verschwindet. Bei stetiger Reduction des Gaszuflusses verschwindet der Wirbel ebenfalls, indem er sich in den leuchtenden Obertheil der inneren Flamme verwandelt, der sich bei weiterer Gasreduction nach oben öffnet. Zwischen dem Geräusch der Flamme und dem jeweiligen Habitus des Wirbels scheint ein Zusammenhang zu bestehen.

2. Stellt man die Flamme mit Hülfe des Gashahns ziemlich nieder und verschliefst dann die untere Oeffnung etliche Secunden mit dem Daumen, so erfolgt nach Wegziehen des Fingers eine kleine Detonation. Während des Verschlusses scheint sich durch Wirbel oder Diffusion ein explosives Gemenge von Gas und Luft zu bilden, das beim Aufsteigen verbrennt. Hat man die Oeffnung zu kurze Zeit verschlossen, so findet die kleine Detonation nicht statt.

3. Die Flamme werde nun höher gestellt, die untere Oeffnung wieder einige Zeit verschlossen und dann der Finger subtil zurückgezogen; gleich darauf findet eine namhafte Reduction der Leuchtkraft statt, und wenn man nun den Gaszuflufs stetig reducirt, so sieht man im Dunkeln eigenthümliche subjective Farbenerscheinungen, indem sowohl über die Fläche der pulsirenden Flamme farbige Wellen hinlaufen, als auch die Flamme selber mit schönen Farbensäumen eingefafst erscheint. — Wird der Gaszuflufs unter eine gewisse Gränze reducirt, so endigt die Erscheinung mit einer kleinen Detonation.

Die Bedeutung des Zugglases besteht zu einem guten Theile auch darin, dafs die Flamme durch den aufsteigenden Strom in die Axe des Rohrs gleichsam hineingespannt wird;

ohne das Zugglas findet unausbleiblich jenes, den Augen so verderbliche Flackern und Pulsiren statt. Die Ursache dieser Periodicität liegt aber wohl darin, dafs die Bildung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, und dessen plötzliche Verbrennung, in einem durch die Form und Dimensionen des Brenners, sowie durch den Gasdruck bestimmten Tempo sich rasch folgen und dafs jede elementare Detonation eine vorübergehende Rückwirkung auf den Gaszuflufs ausübt. Das Tempo der Pulsationen der Flamme kann übrigens durch die Gegenwart einer Luftmasse von gegebener Schwingungszeit mitbedingt werden. An dem von mir in diesen Annalen 1866 Bd. 127, S. 168 besprochenen Bunsenbrenner zur Intonation grofser Rohre habe ich sehr häufig bemerkt, dafs der aus dem Rohr genommene Brenner mit demselben Tone, den das Rohr gab, zu summen fortfuhr.

Tübingen 1. März 1870.

X. *Ueber einen verbesserten elektrischen Lichtregulator; von G. Mos,*

Sekretär d. physikal. Vereins in Arnheim.

Jeder, der optische Experimente einem gröfseren Publicum zu zeigen hat, wird erfahren haben, dafs dieselben am meisten nützen, wenn man sie durch Projection allen Anwesenden gleichzeitig zur Anschauung bringen kann. Ein guter Projectionsapparat, mit leicht und bequem zu regulirender starker Beleuchtung, dürfte daher für jedes physikalisches Kabinet ein fast unentbehrliches Erfordernifs seyn.

Da die meisten physikalischen Vorträge wohl am Abend gehalten werden, und auch am Tage nur selten auf volles Sonnenlicht zu rechnen ist, so mufs man meistens zu künstlichem Lichte seine Zuflucht nehmen. Unter diesem verdient das elektrische Licht, weil es das stärkste ist, den Vorzug, sobald man es mit Bequemlichkeit nur so zu reguliren ver-

mag, dafs es *constant und ganz auf der nämlichen Stelle bleibt.*

Nach wiederholten ungenügenden Versuchen mit oft hochgepriesenen elektrischen Lichtregulatoren im physikalischen Verein hierselbst, legte ich selber endlich Hand ans Werk, und war so glücklich, nach verschiedenen Veränderungen und Verbesserungen einen Apparat herzustellen, der allen Anforderungen, entsprach. Da gewifs Mancher ebenfalls den Wunsch hat, einen sicher arbeitenden elektrischen Lichtregulator mit zweckmäfsiger Laterne, um daran die Projectionsapparate zu befestigen, benutzen zu können, so hoffe ich, dafs die Beschreibung meiner Vorrichtung von Nutzen seyn werde.

Man sieht den Apparat in Fig. 16 Taf. II abgebildet. Der + Strom tritt von der Batterie mittelst einer schweren Klemmschraube unten in denselben ein, geht durch einen isolirten Leiter nach oben zum runden Stück 1 und von da durch einen leicht beweglichen Kupferstreifen *z* zur obersten Kohlenklemme.

Der — Strom tritt ebenfalls unten in den Apparat, durchläuft die Drahtrolle *a*, geht zum isolirten Stück 2 und den dünnen Kupferblechstreifen *y* nach der unteren Kohlenklemme.

Auf diese Weise ist für eine sichere Leitung nach den beweglichen Kohlenspitzen gesorgt und zugleich einer oft störenden leitenden Verbindung mit den übrigen Theilen der Lampe vorgebeugt.

Die Kohlenelektroden selbst sind mittelst der isolirten Stäbe 3 und 4 sehr leicht auf und ab zu schieben. Der obere Stab wird durch eine Schnur getragen, welche über eine kleine Rolle nach unten läuft, dort, bei 5, den unteren Stab trägt, und endlich an einer Scheibe, von welcher *b* den äufseren Knopf vorstellt, befestigt ist.

Wird die Scheibe gedreht, so bewegen sich *beide* Kohlenspitzen auf- oder abwärts, je nach Richtung der Drehung, wodurch man das Licht beim Beginn des Experimentirens

das Licht auf die gewünschte Stelle, z. B. auf den Brennpunkt einer Linse, bringt.

An dem oberen Stabe befindet sich ein Gewicht *c*. Dieses treibt die beiden durch die Schnur verbundenen Kohlenspitzen stets gegeneinander, und zwar, veranlaſst durch die Einrichtung bei 5, die + Spitze doppelt so schnell wie die — Spitze.

Sobald aber die Kohlenspitzen einander berühren, beginnt ein *an* dem unteren Stabe und *in* der Drahtrolle hängender Eisenkern zu wirken, indem er in die Rolle gezogen wird und dadurch die Kohlenspitzen wieder trennt.

Durch die vereinte Wirkung des Gewichts und des Eisenkerns entsteht ein Gleichgewichtszustand, welcher die Kohlenspitzen in einem Abstand von einander hält, der willkürlich ist und sich durch die Masse des bei *c* aufgelegten Gewichtes, das dazu aus mehren Scheiben verfertigt ist, beliebig ändern läſst.

So weit würde es, damit das Licht stets auf der nämlichen Stelle bleibe, nothwendig, daſs von der + Spitze doppelt so viel fortbrennte als von der — Spitze. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daſs das wirkliche Verhältniſs etwas anders ist und sich auch je nach der Kohlensorte ändern kann. Um also zum richtigen Maaſsstab in der gegenseitigen Annäherung der Spitzen zu gelangen, ist die Schnur bei den zwei, in der Abbildung wenig sichtbaren, auf der nämlichen Axe befestigten Scheibchen 7 durchschnitten. Das von unten kommende Ende ist an dem *einen*, und das nach oben gehende Ende an dem *anderen* Scheibchen befestigt, während der Durchmesser des letzteren durch eine sinnreiche Vorrichtung von ineinander greifenden kegelförmigen Stücken vergröſsert oder verkleinert werden kann, womit natürlich ein rascherer oder langsamerer Gang der oberen Kohlenspitze verbunden ist.

Die in unserer physikalischen Gesellschaft angestellten Proben zeigten, daſs die so angefertigte Lampe bei oberflächlich gleichartigen Kohlenspitzen ein solch stillstehendes Licht gab, daſs dasselbe in einer halben Stunde kaum um

ein Millimeter seine Stelle änderte, so dafs die unbedeutende Verrückung leicht durch eine kleine Drehung der Scheibe zu berichtigen war.

Man verlangte aber, dafs der Apparat so vollkommen wie möglich wäre, und dafs diese Endregulirung, welche durch die nie vollkommene Gleichartigkeit der Kohle nöthig wird, aufserhalb der Laterne geschähe.

Darum wurde ein eiserner, den ganzen Regulator umfassender, Lampenkasten verfertigt, welcher auf einem zwischen Führungen beweglichen Bügel ruht. Die untere Stange des Bügels endigt in dem Fufs der Laterne, hat dort eine kleine Rolle und ruht mit derselben auf einem bogenförmigen Keil. Dieser Keil kann nun aufserhalb der Laterne auf die einfachste Art unter den den Regulator tragenden Bügel gedreht werden, wodurch der ganze Regulator und somit auch das Licht sich hebt und senkt.

Diese Endregulirung, die einzige, bei welcher die führende Hand nöthig ist, ist so leicht und praktisch, dafs sie sehr zu empfehlen ist. Durchaus nothwendig ist sie aber nicht, da sie auch durch eine Drehung des Knopfes der Scheibe 6 geschehen kann.

Die neben dem Regulator liegende Scheibe *d* wird bei *e* angehakt; sie dient zur Auffangung abspringender glühender Kohlentheilchen, während *f* die strahlende Wärme abhält.

Die Laterne ist oben und unten so durchbrochen, dafs eine Luftströmung und somit eine Fortführung der störenden Hitze stattfinden kann, ohne dafs der Lichtverschlufs gestört wird.

An der Laterne sitzt natürlich eine Hülse, welche die Linsen zum Parallelstellen der Lichtstrahlen enthält, und an welcher auch auswärts alle Projections-Apparate zu befestigen sind. Der metallene Reflector ist so vorgerichtet, dafs er in jede gewünschte Richtung gestellt werden kann.

Der ganze Regulator ist in der mechanischen und optischen Werkstatt des Hrn. B. Holsboer angefertigt, und so wenig kostbar, dafs er sich für jedes physikalische Kabinet beschaffen läfst.

XI. *Ueber den Einfluſs tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens; von Dr. E. Warburg.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. December 1869.)

Matteucci[1]) und später Villari[2]) haben die Veränderungen untersucht, welche das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabes erleidet, wenn derselbe durch eine Zugkraft verlängert wird. Die zahlreichen Versuche Villari's beweisen, daſs der Magnetismus eines Eisendrahtes, der sich in einer Magnetisirungsspirale befindet, wenn ein stabiler, durch Erschütterungen nicht mehr veränderlicher magnetischer Zustand des Drahtes eingetreten ist, durch Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Drahtes in entgegengesetztem Sinne verändert wird.

Nach den herrschenden Ansichten über die Natur des Magnetismus ist es wahrscheinlich, daſs die Aenderungen der Länge und des magnetischen Momentes sehr nahe gleichzeitig erfolgen. Ist dieses richtig, so müssen, wenn Ausdehnungen und Zusammenziehungen hinter einander in sehr kurzen Zeitintervallen vor sich gehen, die Aenderungen des Magnetismus in gleicher Weise eintreten.

Ein Eisenstab von 1890^{mm} Länge, welcher die longitudinalen Schwingungen des Grundtones vollführt, macht in der Secunde ungefähr 1300 ganze Schwingungen. Es geschieht folglich in den Knotenpunkten des Stabes in $\frac{1}{1300}$ Secunde der Uebergang von der gröſsten Verdichtung zu der gröſsten Verdünnung.

Ich habe nun in der That gefunden, daſs, wenn nur das Eisen hinreichend weich ist, auch in diesem Falle, trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen mit den periodischen Dichtigkeitswechseln

1) *Ann. de Chim. et de Phys. t.* 58, *p.* 416, 1858.

2) Pogg. Ann. Bd. 126, S. 87. Monatsber. d. Berl. Akad. 1865, S. 380.

sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Momentes verbunden sind.

Eine Aenderung des Magnetismus wird am leichtesten durch die von ihr erzeugten Inductionsströme nachgewiesen. Wenn aber hinter einander gleiche und entgegengesetzte Aenderungen des Magnetismus stattfinden, so werden alternirende Inductionsströme erzeugt, welche mit gewöhnlichen Galvanometern nicht wahrgenommen werden können. Solche alternirende Ströme können indefs nach W. Weber durch das Elektrodynamometer nachgewiesen werden, welches gegen die Richtung der Ströme, die dasselbe durchfliefsen, indifferent ist. W. Weber[1]) hat bereits das genannte, von ihm erfundene Instrument benutzt, um die alternirenden Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Bewegungen* der freien Enden eines transversaltönenden magnetischen Stahlstabes in einer Inductionsspirale erzeugt werden. Ich habe mich desselben Instrumentes bedient, um die Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Aenderungen* des magnetischen Momentes im Knotenpunkte eines longitudinal tönenden, von einer Magnetisirungsspirale umgebenen Eisendrahtes in einer Inductionsspirale erzeugt werden.

Ein 1890^{mm} langer Eisendraht von der käuflichen Sorte ward in der Mitte fest eingeklemmt, so dafs derselbe, mit einem harzigen Lederlappen angerieben, den longitudinalen Grundton von etwa 1300 Schwingungen in der Secunde erklingen liefs, bei welchem sich in der Mitte ein Knoten bildet. Die eine Hälfte des Drahtes war fast ganz von einer Magnetisirungsspirale umgeben, auf der andern Hälfte befand sich am Knoten eine kurze Inductionsspirale aus feinem Kupferdraht, während der Rest dieser Hälfte frei blieb, um das Anreiben des Drahtes zu gestatten. Die kurze Inductionsspirale ward in den Schliefsungskreis eines Spiegeldynamometers eingeschaltet, und die Bewegungen des Spiegels mittelst Scale und Fernrohr beobachtet. Der magnetisirende Strom ward durch zwei Bunsen'sche Elemente gelie-

1) Elektrodynam. Maafsbestimm. I, §. 16.

fert. Als der Stab anhaltend kräftig angerieben ward, erhielt man am Dynamometer einen Ausschlag von 30 bis 50 Scalentheilen. Wenn die Inductionsspirale auf das freie Ende des Drahtes geschoben ward, welches auf Seiten der Magnetisirungsspirale lag und von dieser noch frei gelassen ward, so erhielt man gar keinen Ausschlag am Dynamometer. Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Inductionsströme in dem ersten Fall nicht durch das Hin- und Hergleiten der magnetischen Eisentheilchen erzeugt wurden, welches Hin- und Hergleiten an der Mitte, nämlich am Knoten, in geringster Stärke, an den freien Enden, den Bäuchen, hingegen in gröfster Stärke stattfindet, sondern durch Aenderungen des Magnetismus durch die abwechselnden Verdichtuugen und Verdünnungen, welche an den Knoten am gröfsten, in den freien Enden hingegen Null sind.

Als das Dynamometer durch ein Galvanometer ersetzt ward, zeigte die Nadel des letzteren beim Tönen des Drahtes keinen Ausschlag, sondern nur unregelmäfsige Bewegungen. Diese rührten von den mit dem Anreiben unvermeidlich verbundenen Schwankungen des magnetischen Eisendrahtes her; denn jene Wirkungen fanden in gleicher Weise statt, wenn solche Schwankungen des Drahtes ohne Ton hervorgebracht wurden. Es ist daraus zu schliefsen, dafs die Wirkung auf das Dynamometer abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Inductionsströmen von gleicher Stärke zuzuschreiben ist, welche abwechselnd entgegengesetzte, gleiche Aenderungen des Magnetismus anzeigen.

Von andern käuflichen Eisendrähten ähnlicher Dimensionen, wie die des bisher benutzten Drahtes, zeigten zwei beim Tönen die beschriebenen Erscheinungen gar nicht; einer dieselben äufserst schwach. Diese Eisendrähte wurden nun in der Mitte, wo sich beim Grundton ein Knoten bildet, ausgeglüht und der Versuch wiederholt. Es zeigten jetzt alle drei Eisendrähte die in Rede stehenden Erscheinungen und zwar zwei dieselben so stark, dafs ein Ausschlag von 2 bis 300 Scalentheilen am Dynamometer erhalten ward; der zu den ersten Versuchen benutzte Eisendraht gab, in Knoten

ebenfalls ausgeglüht, bei anhaltendem kräftigem Anreiben einen Ausschlag von 5 bis 600 Scalentheilen. Ein Stahldraht hingegen zeigte auch nach starkem Ausglühen die erwähnten Erscheinungen nicht. Entsprechend diesen Resultaten giebt schon Matteucci an, dafs das magnetische Moment weicher Eisendrähte durch das Ziehen stärker verändert wird, als das der harten.

Zur Beurtheilung der Stärke des erhaltenen Effects diene die Angabe, dafs beispielsweise in einem Versuch beim Oeffnen der Magnetisirungsspirale, also durch das Verschwinden beinahe des ganzen Magnetismus des Eisens, in der Inductionsspirale ein Strom inducirt ward, der nur einen Ausschlag von drei Scalentheilen am Dynamometer hervorbrachte, während die Wirkung der durch anhaltendes Tönen in der Inductionsspirale erhaltenen Ströme sich so weit im Dynamometer summirte, dafs die Bifilarrolle um einen 460 Scalentheilen entsprechenden Bogen ausschlug.

Eine Verstärkung des Magnetismus der weichen Drähte, sey es durch Vermehrung der stromerzeugenden Elemente, sey es durch Anwendung mehrerer Magnetisirungsspiralen, gab durchaus keine entsprechende Verstärkung der magnetischen Oscillationen beim Tönen. Entsprechend hatte in Villari's Versuchen eine Verstärkung des magnetisirenden Stromes nicht immer und nur bei gewissen Dimensionen der Drähte eine stärkere Aenderung des magnetischen Momentes durch das Ziehen zur Folge.

Als anstatt zweier Elemente nur eins angewandt wurde, erhielt man schwächere Wirkungen; aber selbst als der magnetisirende Strom geöffnet ward, genügte der remanente Magnetismus des weichen Drahtes, um, wenn der Stab zum Tönen gebracht wurde, einen Ausschlag von 50 bis 60 Scalentheilen am Dynamometer hervorzubringen.

Bedeutend schwächere Oscillationen des magnetischen Momentes wurden in einem Knoten des ersten Obertones des Stabes von 2600 Schwingungen pro Secunde vom Dynamometer angezeigt.

XII. *Resultate einer Arbeit über das Absorptionsspectrum des Joddampfs; von Robert Thalén.*

[Die ausführliche Abhandlung ist in den *Kongl. Svenska Vetensk. Acad. Handl. f.* 1869 erschienen. Da wir aufser Stande sind, dieselbe, hauptsächlich der Kupfertafeln wegen, deren sie drei in grofsem Format enthält, vollständig aufzunehmen, so begnügen wir uns mit dem Auszug, den der Hr. Verf. seiner Arbeit in französischer Sprache vorangeschickt hat. P.]

Durch meine Untersuchungen über die Absorption des Joddampfs bin ich zu folgenden Resultaten gelangt [1]).

1. Die dunklen Streifen im Absorptionsspectrum des Jod dehnen sich nicht auf die ganze Länge des sichtbaren Spectrums aus, sondern nur auf die zwischen den grünen und rothen Theilen gelegene Hälfte.

2. Wenn die Absorption auf ihr Maximum gelangt ist, d. h. wenn der absorbirte Theil des Spectrums fast nur einen einzigen continuirlichen Streifen bildet, *hält sich noch der violette Theil ohne die geringste Veränderung*; von diesem rührt die dem Joddampf eigene violette Farbe her.

3. Die successiven Streifen bilden nicht eine einzige Reihe, sondern *mehre*, mit einander untermengte, was sich sehr genau an den periodischen Veränderungen, welche die Intensität der Streifen darbietet, erkennen läfst.

4. Die zu einer gegebenen Reihe gehörigen Streifen sind nicht *aequidistant*, sondern ihre gegenseitigen Abstände wachsen fortwährend mit den Wellenlängen, obgleich diesen nicht proportional.

1) Zu diesen Untersuchungen dienten immer sechs Flintglasprismen von 60°. Das angewandte Spectroskop ist übrigens dasjenige, welches ich benutzt habe, sowohl beim Zeichnen des violetten Theils zwischen *G* und *H* des Sonnenspectrums (*On the Fraunhofer-lines, together with a diagram of the violet part of the solar spectrum, by A. J. Ångström and R. Thalén*; — *K. Vet. Acad. Handl.* 1865) als auch bei Bestimmung der Wellenlängen der Metall-Linien (*Mém. sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques, par R. Thalén*; *Nova Acta Soc. sc. Ups. Vol. VI*, 1868).

5. Jeder Streif läfst sich *auflösen in mehre sehr feine Striche*, welche unter sich mehr oder weniger regelmäfsige Gruppen bilden.

XIII. *Physikalische Notizen; von J. Müller.*

I.

Im 136. Bande dieser Annalen habe ich eine Methode beschrieben, mittelst des Vibrationschronoskops *die Zeit zu bestimmen, welche vergeht zwischen der Entstehung eines Lichtblitzes und einer in Folge der Wahrnehmung desselben mit der Hand ausgeführten Bewegung.* Für einen jungen Mann, den ich mit *M* bezeichnen will, hatte ich damals dieses Zeitintervall zu 0,145 Secunden bestimmt.

Vor Kurzem habe ich diese Vesuche mit zweien meiner Zuhörer wiederholt. Die Anzahl der Stimmgabelschwingungen, welche zwischen den beiden Marken liegen, ergeben die einzelnen Versuche für Stud. G. folgende Werthe

11,7	11,5
11,1	11,5
11,0	12,0
11,5	13,0
11,6	12,5
13,0	11,6
Summa 68,9	Summa 72,1

im Mittel also 11,75 Stimmgabelschwingungen. Für Hrn. Stud. K. dagegen ergab sich

11,1	9,5
10,5	10,5
10,5	10,6
10,7	10,1
11,7	11,7
Summa 54,5	Summa 52,4.

Im Mittel also 10,69 Stimmgabelschwingungen. Für G. betrug also das fragliche Zeitintervall 0,183 Secunden, für K. dagegen 0,165 Secunden, während es bei *M* 0,145 Secunden betragen hatte.

II.

Während der letzten Frostperiode liefs ich durch einen meiner Zuhörer Versuche zur Bestimmung des *Reibungscoëfficienten von Eisen auf Eis* anstellen. Der junge Mann hielt auf seinen Schlittschuhen (neuerer Construction mit glatter Bahn) stehend eine *Federwaage* in den Händen; an derselben war eine starke Schnur befestigt, mittelst welcher ihn ein zweiter Schlittschuhläufer auf dem Eise fortzog. Beim Beginn der Bewegung zeigte die Federwaage eine Zugkraft von 10 bis 12 Pfund, während des Laufes aber schwankt sie nur zwischen 2 und 4 Pfund. Da der junge Mann 125 Pfund wog, so beträgt demnach der fragliche Reibungscoëfficient beim Beginn der Bewegung 8 bis 9 Proc. der Last, während der Bewegung aber nur 1,6 bis 3,2 Proc.

Freiburg im Januar 1870.

XIV. *Ueber die Minimalablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von Dr. R. Most.*

Der Anschaulichkeit wegen möchte sich folgender Beweis für die Minimalablenkung des Lichtstrahls im Prisma oder allgemeiner bei symmetrisch aufgestellten Prismen empfehlen, zumal manche analytischen Beweise nicht streng oder nicht einfach genug erscheinen [1]). — Das Maximum oder Minimum ist daran zu erkennen, dafs es den Zwischenzustand zwischen zwei nahliegenden gleichen Zuständen bildet; so

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 478.

liegt das Minimum der Höhe im Thalgrunde zwischen zwei gleichen Höhen der seitwärts aufsteigenden Wände, das Maximum der Höhe in der Bergkuppe zwischen zwei gleichen Höhen des Bergabhanges. Um nun zu erkennen, dafs der symmetrische Strahl $ABCD$ (Fig. 12 Taf. II) diesen Anforderungen des Zwischenzustandes zwischen zwei gleichen Ablenkungen $A_1BC_1D_1$ und $A_2BC_2D_2$ entspricht, achte man darauf, dafs offenbar jeder Strahl, wie z. B. $A_2BC_2D_2$ parallel mit sich, etwa nach B_2, verschoben werden kann, ohne dafs die Ablenkung verändert wird; nun denke man sich die beiden mit Indices bezeichneten Strahlen so weit parallel verschoben, dafs sie durch die Mitte E von BC (Fig. 13 Taf. II) gehen, so erkennt man aus der vollständigen Symmetrie, dafs die Ablenkung im Strahle $A_1B_1C_1D_1$ dieselbe ist wie im Strahle $A_2B_2C_2D_2$, dafs also der Strahl $ABCD$ einen Zwischenzustand bildet, also ein Maximum oder Minimum der Ablenkung darstellt. Um sich nun davon zu überzeugen, dafs ein Minimum vorliegt, braucht man nur zu wissen, dafs die Ablenkung desto stärker wird, je weiter sich der einfallende Strahl von dem Einfallsloth entfernt; man vergleiche den Strahl $ABCD$ (Fig. 14 Taf. II) mit einem Strahle $A_1B_1C_1D_1$, für welchen EB_1 ebenso weit wie EB von der Richtung des Einfallslothes EF absteht; dann ist bei B und B_1 die Ablenkung dieselbe; da dann aber EC_1 weiter als EC von der Richtung des Einfallslothes EG absteht, so ist die Ablenkung bei C_1 stärker als bei C, also stellt $ABCD$ ein Minimum der Ablenkung dar.

Geht man nun zu symmetrisch aufgestellten Prismen über, so hat man nur nöthig, aus der Fig. 12 Taf. II noch das Gesetz zu entnehmen, dafs Strahlen, welche im Prisma gleiche Winkel mit der Mittellinie bilden, d. h. mit der Linie, welche den Winkel des Prisma halbirt, gleiche Ablenkung haben, dafs aber Strahlen, welche gröfsere Winkel mit ihr bilden, eine kleinere Ablenkung erleiden; das Erste folgt aus der parallelen Verschiebung, das Zweite daraus, dafs offenbar kein weiteres Minimum vorhanden ist, dafs also mit der Entfernung vom Minimum der Ablenkung ein

Wachsen derselben stattfinden mufs. Der Einfachheit wegen denke man sich (Fig. 15 Taf. II) fünf Prismen mit den Spitzen zusammengelegt, so dafs die brechenden Flächen zu beiden Seiten gleiche Neigungen mit der Axe *AB* der Symmetrie haben; dann folgt zunächst aus der parallelen Verschiebung wie oben bei einem Prisma, dafs der symmetrische Strahl *CD* ein Maximum oder Minimum darstellt. Um nun zu zeigen, dafs ein Minimum vorliegt, lege man durch *B* einen zweiten Strahl *EF*, der auf der rechten Seite *BF* dieselbe Ablenkung hat wie *BD*, so mufs *BF* nach der Spitze *A* hin liegen, denn läge *BF* auf der andern Seite von *BD*, so müfste nach den bei *BE* sogleich in Anwendung kommenden Gründen nothwendigerweise *BF* eine stärkere Ablenkung als *BD* haben. Da nun *BF* von *BD* aus nach *A* hin liegt, so mufs *BE* in Bezug auf *BC* von *A* abgewendet liegen; die Theile des Strahles *BE* müssen also in den verschiedenen Prismen mit den Mittellinien derselben kleinere Winkel bilden als die entsprechenden Theile des Strahles *BC*, folglich mufs die Ablenkung in *BE* gröfser seyn als in *BC*, d. h. in *CD* findet die Minimalablenkung statt.

XV. *Ueber den chemischen Zusammensatz einer Bactrischen Münze.*

Hr. Walter Flight hat kürzlich der *Numismatischen Gesellschaft* in London eine interessante Mittheilung gemacht über eine vom General Cunningham erhaltene bactrische Münze aus dem zweiten Jahrhundert vor Christus. Dieselbe wiegt 5,266 Grm., hat eine etwas elliptische Gestalt, deren gröfserer Durchmesser 15 Millim. beträgt, und ist in der Mitte dicker als am Umfang. Sie ist stark angefressen und stellenweis mit einem grünen Ueberzug bekleidet. Auf der einen Seite erkennt man einen Kopf und auf der anderen

einen sehr eleganten Dreifuſs mit dem Namen *ΕΥΘΥΔΗ(ΜΟΣ)*.

Eine Probe davon, im Laboratorium des Britischen Museums untersucht, ergab folgende Bestandtheile

Kupfer	77,585
Nickel	20,038
Kobalt	0,544
Eisen	1,048
Zinn	0,038
Silber	Spur
Schwefel	0,090
	99,343.

Die bactrische Münze hat demnach fast die Zusammensetzung der belgischen Fünf- und Zehncentimenstücke, die gesetzlich 75 Kupfer und 25 Nickel enthalten sollen, und nach einer früheren Analyse des Hrn. P. Dewilde [1]) wirklich 74,4 Kupfer und 25,55 Nickel enthalten.

Später erhielt Hr. F. noch zwei andere bactrische Münzen, die eine aus der Zeit des Euthydemos und die andere aus der des Agathokles, die sich ähnlich zusammengesetzt erwiesen, aber kein Silber enthielten.

Hr. Fl. glaubt, daſs diese Münzen aus einem Kupfer, Nickel und Eisen enthaltenden Schwefelkies bereitet worden seyen, nach einem ähnlichen Procefs wie der zu Kleva in Schweden angewandte.

XVI. *Die schwachen Funken betreffend; von P. Rieſs.*

Als ich die Darstellung dieser merkwürdigen Funken angab, die man als die Keime der bis dahin allein bekannten starken elektrischen Funken betrachten kann, habe ich nur den wesentlichen Theil des dazu benutzten Apparats, die

1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris* 1862.

beiden Leydener Flaschen, genau beschrieben, die Einrichtung aber der Holtz'schen Maschine nicht näher bezeichnet (Annalen Bd. 137, S. 452). Ich hatte die Funken an einer Maschine ältester Construction entdeckt, und sie an drei Maschinen verschiedener neuer Einrichtung gesehen, die in Verkaufslokalen ausgestellt waren. Die Leichtigkeit, mit der die Funken erhalten werden, ist indeſs nicht unabhängig von der benutzten Maschine.

Die neueste Elektrophormaschine, die ich vor Kurzem beschrieben habe (Akad. Monatsber. 1870, S. 3) giebt die Erscheinung viel leichter als es bis dahin vorgekommen ist, und liefert lange Reihen schwacher Funken ohne besondere Vorsicht beim Drehen der Scheibe. Diese Maschine benutzt nur die auf beiden Flächen der gedrehten Scheibe befindlichen Elektricitäten, ist also weit weniger ergiebig, als die alte Maschine, und dieſs ist der gewünschten Erscheinung günstig. Den Flaschen muſs Elektricität in kleinen Portionen zugeführt werden, damit nicht der Punkt überschritten werde, an welchem sie sich mit schwachen Funken entladen. Das kann aber auch an der alten bekannten Maschine erreicht werden, deren zwei Papierkuchen dicht an den Ausschnitten der ruhenden Scheibe befestigt sind, welchen zwei mit den Elektroden verbundene Metallkämme gegenüberstehen. Man hat nur, von diesen Kämmen um einen Quadranten entfernt, zwei Metallkämme (überzählige Conductoren) diametral vor der gedrehten Scheibe anzubringen, die Elektroden zu schlieſsen und die Flaschen an den überzähligen Conductoren zu laden.

Dieſs ist auf die leichteste Weise auszuführen. Man verschiebe die ruhende Scheibe so weit, daſs die Papierkuchen den hinzugesetzten Kämmen gegenüberstehen, verbinde diese Kämme durch einen Metalldraht mit einander und lade die Flaschen an den Elektroden der Maschine, die durch die Verschiebung der ruhenden Scheibe überzählige Conductoren geworden sind. Als ich bei dieser Einrichtung, mit 8,8 Linien breiten Kugeln an den Enden der Conductoren, dem negativen Conductor die gröſste Länge gegeben und

die nöthige Entfernung der beiden Kugeln gefunden hatte (20½ Linien), erhielt ich in 10 Minuten etwa 1500 schwache Funken, ehe ein starker Funke erschien. — Nach längerer Thätigkeit der Maschine, wobei lange starke Funken gewonnen wurden, kam es vor, dafs die schwachen Funken ausblieben, ohne dafs eine andere Lichterscheinung dafür eintrat. Es rührte diefs daher, dafs die Elektricität der ruhenden Scheibe, die auf die überzähligen Conductoren mit entgegengesetzter Art erregend wirkt, wie die Elektricität der gedrehten Scheibe, stärker geworden war als gewöhnlich. Die beiden Kuchen wurden durch gleichzeitige Berührung mit einer Lahnschnur entladen, einem derselben die entgegengesetzte Elektricität von der gegeben, die er besessen hatte, und die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Nach kurzer Zeit des Drehens erschienen die schwachen Funken wie früher, nachdem dem jetzt negativen Conductor die gröfste Länge gegeben war.

XVII. *Ungewöhnlicher Schneefall.*

Hr. Ch. Naudin berichtet in den *Compt. rend. T. LXX, p.* 214 über einen ungewöhnlichen Schneefall, welcher sich im Januar dieses Jahrs unter 42° 32′ N. Br. zu Collioure, im *Dép. Pyrénées-Orientales*, an der Küste des Mittelländischen Meeres ereignete.

Nach einer langen Reihe schöner Tage, während welcher das tägliche Temperaturmaximum zwischen 11 und 17° C. schwankte, ward es allmählich kälter. Am 17 Jan. betrug das Maximum noch 14°,5, am 18. sank es auf 8°,2, am 19. auf 6° und den 20. auf 4°,5, am anderen Morgen um 7 Uhr betrug das Minimum Null. Dabei war die Luft sehr ruhig und der Himmel bedeckt.

Am 21. Januar gegen 5 Uhr Morgens, als die Temperatur der Luft — 0°,8 C., begann der Schnee, er fiel in feinen

und dichten Flocken, getrieben von einem etwas lebhaften Nordwind, der sie in allen Richtungen herumwirbeln liefs. So hielt er an, ohne eine Minute Unterbrechung, den ganzen 21., die ganze Nacht vom 21. auf den 22., dann den ganzen 22., um erst am 23. zwischen 1 und 5 Uhr Morgens aufzuhören, dauerte also ohne auszusetzen oder nachzulassen wenigstens vier und vierzig Stunden. Während dieser ganzen Zeit stand das Thermometer fast auf Null, nur einige Zehntelgrade darüber oder darunter. Am 23. heiterte der Himmel sich wieder auf, der Wind drehte sich von N. nach NW, und die Temperatur stieg ein wenig; um 7 Uhr Morgens stand das Thermometer auf + 1° C., Mittags auf 4° und 5 Uhr Abends auf 0°, um gegen 8 Uhr auf 2°,2 zu steigen, Schwankungen, die den geringeren oder gröfseren Bedeckungen des Himmels entsprachen.

Die Menge des während dieser 44 Stunden gefallenen Schnees überstieg Alles, dessen sich Leute von mittleren Alters erinnerten; nur einige Greise sagten, dafs sich im J. 1804 oder 1805 ein ähnlicher Schneefall zugetragen habe. Begreiflich mufste in einem so hügeligen Lande wie dieser Theil von Roussillou die Höhe des gefallenen Schnees sehr ungleich seyn. In der Nähe meines Hauses, im Garten, dicht an der Landstrafse, erreichte sie 0,94 bis 0,96 Meter. In einem tiefer gelegenen Theil des Gartens, der von der 2 Meter hohen Umfassungsmauer begränzt wird, mochte die Schneedecke, aus der Ferne beurtheilt, denn man konnte nicht weit in sie eindringen, nicht unter 1,5 Meter betragen. Im Grunde der Thale von Collioure und in der Stadt selbst hatte sie an verschiedenen Punkten eine Dicke von 1,5 bis 2 Meter. Ohne Uebertreibung läfst sich die mittlere Höhe des auf das ganze Land gefallenen Schnees auf 0,8 Meter veranschlagen. Der Schaden der durch diesen Schneefall an den Oelbäumen, an den Orangen- und Citronenbäumen angerichtet wurde, ist sehr beträchtlich. Merkwürdigerweise haben aber die Palmen wenig dadurch gelitten.

XVIII. *Complicirte Pendelschwingungen; aus einem Briefe des Hrn. Prof.* Emsmann.

Stettin 8. Dec. 1869.

— Aus dem mir vorgestern zugegangenen 22. Jahrgange der *Fortschritte der Physik* ersah ich, dafs am 1. Nov. 1867 Hr. Dr. Dumas in der physikal. Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag gehalten hat: Ueber die Bewegung von Pendeln mit beweglichen unter sich fest verbundenen Aufhängepunkten. Diese Phänomene haben mich auch beschäftigt, da ich durch Zufall, als ich in der Classe an einem beweglichen Gasarme ein Fadenpendel aufgehängt hatte und beide gleichzeitig nach entgegengesetzter Seite schwingen liefs, Interferenzen beobachtete. Ich habe an dem Gestell der Fallmaschine ganz oben auf der Platte, welche das Rad trägt, einen Träger für das Pendel anbringen lassen, welcher mittelst des bekannten oben aufgesetzten Hammers die Pendelschläge hörbar macht. Am unteren Ende der Pendelstange ist ein Haken eingeschraubt und daran hängt an ganz dünnem Drahte eine Bleikugel, die über 1 Pfund wiegt. Lasse ich beide Pendel nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, so macht das Schlagwerk auf dem Ohre den interferirenden Gang bemerkbar. Ob. Hr. Dr. Dumas, den ich nicht kenne, auch diese Einrichtung getroffen habe, weifs ich nicht; ich erlaube mir dieselbe zu erwähnen, weil dadurch der Versuch besonders zu Vorlesungen geeignet wird. Die Theorie dieser Bewegungen ist mit ungemeinen Schwierigkeiten verbunden, da man grofse Schwingungen braucht. —

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1870. ANNALEN №. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

I. *Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen;* *von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. November 1869.)

Im J. 1867 veröffentlichte ich ein Paar kurzer Notizen, in welchen ich ein vereinfachtes Verfahren zur Hervorbringung eines wenige Monate früher von Hrn. Holtz entdeckten elektrischen Rotationsphänomens beschrieb. Ich bediente mich dabei einer seiner Elektrisirmaschinen erster Art, aus welcher ich die ruhende Scheibe entfernt hatte. Seitdem habe ich mir einen eigends auf das Studium dieses Phänomens eingerichteten Apparat anfertigen lassen, um dasselbe, was bisher noch nicht geschehen ist, in seinen einzelnen Phasen eingehender zu untersuchen. Es schien mir diefs keine überflüssige Arbeit zu seyn; denn wenn auch dieses Phänomen lediglich durch die bekannten elektrischen Attractionen und Repulsionen hervorgerufen wird, so weicht es doch durch die Art und Weise, wie bei ihm diese Anziehungen und Abstofsungen zur Wirksamkeit gelangen, wesentlich von allen bisher dargestellten elektrischen Rotationen ab, und dabei sind die Vorgänge nicht nur ungemein mannigfaltig, sondern auch zum Theil so verwickelt und räthselhaft, dafs ich offen bekennen mufs, selbst nach einer zweijährigen Beschäftigung mit demselben nicht im Stande zu seyn, über jeden einzelnen Punkt genügende Rechenschaft zu geben.

Der erwähnte Apparat hat die Gröfse einer gewöhnlichen Holtz'schen Elektrisirmaschine. Er ist darauf berechnet, eine Scheibe von Glas oder Ebonit (Kamm-Masse) mit

Leichtigkeit in einer Verticalebene rotiren zu lassen. Die horizontale Axe derselben ruht mittelst Stahlzapfen von 1,5 Lin. Dicke auf V-förmigen Pfannen aus Rothgufs. Das Gestell, welches diese Pfannen trägt, ist auf beiden Seiten mit einem Kreuz aus Ebonitstäben versehen, die an den Enden konisch durchbohrt sind, um metallene Spitzenkämme aufzunehmen. Es können demnach vier derartige Kämme gegen jede Seite der Scheibe gerichtet werden, zwei an den verticalen Armen der Kreuze, und zwei an den horizontalen. An ihren Stielen haben diese Kämme Einbohrungen und Schrauben, um die Drähte aufzunehmen und zu befestigen, welche sie entweder unter sich oder mit der Elektrisirmaschine verbinden sollen.

Aufserdem ist dem Apparat ein verticaler, verschiebbarer Rahmen beigegeben, um mittelst desselben Platten verschiedener Art neben der Scheibe aufstellen zu können, entweder auf der einen oder auf der andern oder auch auf beiden Seiten, und zwar in verschiedenen Abständen. Der Rahmen ist dazu mit Nuthen versehen, in welche die Platten eingeschoben werden können.

Die zur Rotation bestimmten Scheiben, möglichst gut aequilibrirt, hielten 15 Zoll im Durchmesser. Glasscheiben wurden von verschiedener Dicke angewandt, gefirnifst und ungefirnifst, belegt und nicht belegt. Vom Ebonit wurde nur *eine* Scheibe benutzt, da es sich in jeder Beziehung wie Glas verhielt.

Ohne Zweifel würde der Apparat bedeutend an Beweglichkeit gewonnen haben, wenn ich die Scheibe an einer verticalen Axe auf Spitzen hätte rotiren lassen, wobei auch ihre Aequilibrirung weniger nothwendig gewesen wäre. Allein ich würde den Vortheil verloren haben, beide Seiten der Scheibe mit gleicher Leichtigkeit untersuchen zu können, und darum wählte ich die senkrechte Stellung. Ueberdiefs ist die Kraft, welche hier in Betracht kommt, grofs genug, um die Scheibe in sehr lebhafte Rotation zu versetzen, selbst wenn die Zapfen ihrer horizontalen Axe 3,5 Lin. dick sind und in runden Pfannen laufen.

Die zahlreichen Elemente des beschriebenen Apparats gestatten begreiflich eine noch ungleich gröfsere Zahl von Combinationen, und lassen somit alle Umstände erforschen, unter welchen eine Rotation erfolgt oder nicht, unter welchen sie nur in einer bestimmten Richtung stattfindet und in der entgegengesetzten ausbleibt, unter welchen sie eines anfänglichen Impulses bedarf oder trotz der Reibung an der Axe freiwillig beginnt [1]).

Nur die genaue Kenntnifs aller dieser Particularitäten kann der Hoffnung Raum geben, dafs es dereinst gelingen werde, von dem interessanten Bewegungsphänomen eine vollständige Theorie aufzustellen, zu welcher ich für jetzt nur Material zu liefern vermag.

I.

Die einfachste Gebrauchsweise des Apparats besteht darin, dafs man der Scheibe auf der einen Seite zwei Spitzenkämme diametral bis auf ein Paar Linien nahestellt, und ihr mittelst dieser Kämme Elektricität zuführt, am Besten aus einer Holtz'schen Maschine. Ertheilt man dann der Scheibe einen kleinen Impuls, entweder in der einen oder andern Richtung, so fährt sie fort in dieser Richtung zu rotiren, und steigert ihre Geschwindigkeit in kurzer Zeit bis zu dem Grade, dafs sie 80 bis 100 Umgänge in der Minute macht, unter günstigen Umständen (bei Trockenheit der Luft, Reinheit der Scheibe, usw.) wohl noch mehr.

Ich beobachtete diefs sowohl an einer gefirnifsten Scheibe von dünnem Fensterglase, die mit ihrer Axe $2\frac{1}{2}$ Pfd. wog und für gewöhnlich angewandt wurde, als auch an einer ungefirnifsten dicken Scheibe Spiegelglas, deren Gewicht mit dem der Axe $4\frac{1}{2}$ Pfd. betrug.

1) In dem ideellen Fall, dafs an der Axe keine Reibung stattfände und die Mittellinie derselben genau durch den Schwerpunkt der Scheibe ginge, würde die Rotation begreiflich allemal eine freiwillige werden, wenn die Elektricität entweder nur in *einer* Richtung wirkte, oder in der einen stärker als in der andern.

Von diesem ideellen Fall kann hier natürlich nicht die Rede seyn.

Die beiden Kämme brauchen übrigens nicht nothwendig eine diametrale Stellung zu haben. Es genügt schon ein quadrantaler Abstand, nur ist dann die Rotationsgeschwindigkeit geringer.

Statt zwei Kämme kann man auch deren *vier* an *einer* Seite der Scheibe anbringen, zwei am verticalen, und zwei am horizontalen Stabe des Kreuzes. Sie müssen jedoch so unter sich und mit der Maschine verbunden werden, dafs die an einem und demselben Stabe befestigten gleiche Elektricität ausströmen, sie also, im Kreise herum gezählt, abwechselnd positiv und negativ sind. Dann erhält man, nach einem Impuls, eine Rotation in beiden Richtungen, deren Geschwindigkeit wo nicht gröfser, doch wenigstens eben so grofs ist, als die bereits genannte. Hat man aber die Verbindung so gemacht, dafs auf zwei positive Kämme zwei negative folgen, so ist die Wirkung der Elektricität, wenn auch nicht ganz Null, doch jedenfalls sehr schwach [1]).

In welcher Weise hier die Rotation zu Stande kommt,

1) Um mit voller Sicherheit zu entscheiden, ob in einem gegebenen Falle die auf die Scheibe strömende Elektricität keine Wirkung habe oder nur eine schwache, müfste man der Scheibe zwei Mal einen ganz gleichen Impuls ertheilen, erst während der Wirkung der Elektricität, und dann nach Aufhebung derselben. Beobachtete man nun die Zeiten, innerhalb deren die Scheibe in beiden Fällen vermöge der Reibung auf der Axe und des Widerstandes der Luft zur Ruhe gelangte, so würde die Gleichheit oder Ungleichheit derselben die Frage entscheiden. Allein zur Hervorbringung zweier völlig gleichen Impulse wäre ein besonderer Apparat erforderlich.

In Ermangelung eines solchen könnte man freilich auch dadurch zum Ziele gelangen, dafs man der Scheibe in den bezeichneten Fällen zwei ungefähr gleiche Impulse ertheilte, und die Momente abwartete, wo sie eine gleiche Anzahl von Rotationen innerhalb einer gewissen Zeit hervorbrächten. Von diesen Momenten an müfste man dann die Zeiten beobachten, die in beiden Fällen bis zur völligen Ruhe verstrichen.

Diefs Verfahren ist aber auch umständlich und schwerlich von *einer* Person, welche zugleich die Elektrisirmaschine gleichmäfsig umdrehen soll, mit Genauigkeit ausführbar. Ich habe mich daher auf eine blofse Schätzung beschränkt, und es wäre also wohl möglich, dafs die Wirkung in einigen Fällen, wo ich sie für Null ausgab, in der That nur sehr schwach war.

oder vielmehr unterhalten und gesteigert wird, habe ich für den einfachen Fall mit zwei diametralen Kämmen schon in einer meiner früheren Notizen angedeutet [1]).

»Nach dem anfänglichen Impuls — heifst es daselbst — bekleidet sich die Scheibe mit den von den Kämmen ausströmenden Elektricitäten, auf der einen Hälfte mit der positiven, auf der andern mit der negativen; und so wie die von dem einen Kamm ausströmende Elektricität zu dem anderen gelangt, wird sie von diesem angezogen, und nicht blofs sie allein, sondern auch die Scheibe, an welcher sie adhärirt. Es ist aber auch einzusehen, dafs die beiden Hälften der Scheibe nicht dauernd entgegengesetzt elektrisirt seyn könnten — (wie sie es wirklich sind) — wenn die von dem einen Kamme ausströmende Elektricitätsmenge vollständig zu dem anderen gelangte, weil dann die Elektricität des letztern gänzlich zur Neutralisation des ersteren verbraucht werden würde. Es mufs also entweder ein Theil der von der Scheibe aufgenommenen Elektricität verloren gehen, oder die von jedem Kamme ausströmende Elektricität in der Weise zerfallen, dafs nur ein Theil an die von ihm fortgehende Hälfte der Scheibe übergeht, und der andere die entgegengesetzte Elektricität der an ihn herantretenden Hälfte neutralisirt.«

Wiewohl ohne Zweifel ein ansehnlicher Theil der auf die Scheibe ausströmenden Elektricitäten ungenutzt für die Rotation in die Luft entweicht, so bin ich doch gegenwärtig der Meinung, dafs der fortdauernd entgegengesetzt elektrische Zustand beider Hälften der rotirenden Scheibe (der sich so leicht mit einem Elektrometer nachweisen läfst) nicht von einer solchen Entweichung hergeleitet werden kann, sondern seinen Grund wirklich in der supponirten Halbirung der Elektricität haben mufs.

Jeder Kamm, so scheint es mir natürlich anzunehmen, strömt, unbeschadet der vor ihm rotirenden Scheibe, fortwährend gleichviel Elektricität nach beiden Seiten aus, und so gelangt die eine Hälfte zu dem anderen Kamme, während

1) Diese Annal. Bd. 131, S. 655.

die zweite die von diesem herkommende Elektricität neutralisirt [1]).

Möglicherweise kann übrigens zur Rotation auch die Abstofsung mitwirken, welche jeder Kamm auf die von ihm ausgesandte und an der fortgehenden Scheibenhälfte adhärirende Elektricität ausüben mufs.

Mag nun die Rotationskraft auf die eine oder andere Weise entstehen, so ist doch kaum zweifelhaft, dafs sie mit der Geschwindigkeit wachsen müsse, weil mit vergröfserter Geschwindigkeit die Elektricität weniger Zeit hat von der Scheibe zu entweichen. Es ist das vielleicht mit ein Grund, weshalb in einigen Fällen die andauernde Rotation nach einem schwachen Impuls nicht zu Stande kommt, wohl aber sehr gut nach einem stärkeren. Es könnte übrigens auch seyn, dafs die Reibung eine Function der Geschwindigkeit wäre, sie mit derselben abnähme. Ich habe darüber keine Angaben gefunden.

II.

In dem Bisherigen wurde nur *eine* Seite der Scheibe benutzt: man kann aber auch beide Seiten benutzen und hat dabei Gelegenheit einen theoretischen Punkt zu berichtigen.

Es ist nämlich die Ansicht ausgesprochen worden, das in Rede stehende Rotationsphänomen verwirkliche die Umwandlung der Elektricitat in mechanische Kraft. Ich will die Möglichkeit einer solchen Umwandlung nicht bestreiten, mufs aber doch bemerken, dafs diefs Phänomen complicirter ist, als es auf den ersten Blick zu seyn scheint. Denn die von der Maschine ausströmende Elektricität leistet nicht blofs mechanische Arbeit, sondern erzeugt auch wiederum neue Elektricität.

Einen ersten Beweis davon erhält man, wenn man den anfangs beschriebenen Versuch dahin abändert, dafs man die beiden diametralen Kämme nicht an einer und derselben

1) An den Kämmen der Holtz'schen Elektrisirmaschine findet offenbar eine ähnliche Halbirung der ausströmenden Elektricitäten statt.

Seite der Scheibe anbringt, sondern den einen an dieser und den anderen an jener Seite. Unter den genannten Umständen bekommt man dann eine Rotationsgeschwindigkeit, die der früheren durchaus nicht nachsteht.

Diese Rotation entspringt offenbar daraus, dafs die einer jeden Seite der Scheibe zugeführte Elektricität durch Influenz die gleichnamige auf der andern Seite frei macht. Die direct von dem einen Kamme ausströmende Elektricität und die durch Influenz von dem anderen Kamm entwickelte wirken dann ebenso, wie im früheren Falle die beiden ausströmenden Elektricitäten. Nur sind jetzt die positiven Lichtpinsel nicht parallel der Scheibe, sondern rechtwinklig gegen dieselbe gerichtet.

Dafs die der einen Seite der Scheibe zugeführten Elektricitäten auf der anderen Seite die gleichnamigen frei machen, ist wohl selbstverständlich; doch aber möchte es nicht überflüssig seyn, hier noch einige darauf beruhende Erscheinungen beizubringen.

Vor der einen Seite der Scheibe (ich will sie die Vorderseite nennen) befestige man zwei Kämme am verticalen Stabe und vor der anderen (der Rückseite) zwei Kämme am horizontalen. Verbindet man nun die ersteren mit der Maschine und die letzteren unter sich durch dicke Drähte, die in Kugeln endigen, bis so weit, dafs noch eine kleine Luftstrecke zwischen den Kugeln bleibt, und legt über die Stiele dieser Kämme eine kleine Röhrenflasche, so wird diese, wenn die Scheibe in elektrische Rotation versetzt wird, geladen, und die Entladungen derselben liefern ein hör- und sichtbares Maafs für die entwickelten Influenz-Elektricitäten. Gebe ich den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von 6 Lin., so erhalte ich in der Minute wohl an 100 Entladungen, und verkürze ich ihn auf 4 Lin., sogar an 200.

Verbindet man die hinteren Kämme durch eine Geifsler'sche Röhre, so wird dieselbe leuchtend, und zeigt dabei zugleich die Richtung des Influenzstromes an.

Am stärksten ist begreiflich diese Entwicklung von Influenz-Elektricität gerade vor den Spitzen der ausströmenden

Kämme. Befestigt man demnach die Kämme an der Vorderseite der Scheibe ebenfalls am horizontalen Stabe, so dafs sie den Kämmen an der Rückseite gerade gegenüberstehen, und läfst nun die Scheibe elektrisch rotiren, so hat man das überraschende Schauspiel eines ununterbrochenen Funkenstroms zwischen den Entladungskugeln der Röhrenflasche, selbst wenn diese einen gegenseitigen Abstand von zwei Zoll und mehr besitzen.

Hält man die Scheibe an, so verschwindet der Funkenstrom, trotz ununterbrochener Zuleitung der Elektricität. Er kommt aber sofort wiederum zum Vorschein, sowie man die Rotation der Scheibe erneut. Da hiebei die Spitzen der einander gegenüber stehenden Kämme entgegengesetzte Elektricitäten ausströmen, so sieht es täuschend aus, wie wenn die Glasscheibe, ungeachtet ihrer ansehnlichen Dicke, während der raschen Bewegung die Elektricität durchliefse oder ein Elektricitätsleiter würde.

Die Möglichkeit, dafs ein Isolator durch rasche Bewegung zu einem Leiter werde, obwohl weniger wahrscheinlich als umgekehrt die Verwandlung eines Leiters in einen Isolator, könnte wohl gerade nicht bestritten werden, indem Thatsachen, die dagegen sprächen, meines Wissens nicht vorhanden sind. Es wäre aber wohl mehr als voreilig, diese Umwandlung ohne Weiteres zuzugeben, zumal sich eine andere Erklärung aufstellen liefse, die viel weniger gewagt ist.

Man könnte nämlich sagen, dafs bei einem ruhenden Isolator die Influenz auf seine Hinterseite nothwendig bald eine Gränze haben müsse, nämlich dann, wenn er auf der Vorderseite keine Elektricität mehr aufzunehmen im Stande ist; wogegen sie in einem bewegten unausgesetzt fortdauere, da stets neue noch nicht influencirte Theilchen an die ausströmenden Spitzen der Kämme herantreten.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so würde damit auch die Erklärung einer anderen paradox aussehenden Thatsache gegeben seyn.

Die Drähte nämlich, welche bei den eben beschriebenen Versuchen, so wie überhaupt bei allen Versuchen mit dem

Rotationsapparat, die Verbindung desselben mit der Elektrisirmaschine herstellen, zeigen immer, auch wenn sie, wie bei mir, fast eine Linie dick und mit Seide übersponnen sind, viel freie Elektricität, welche sie in die Luft ausstrahlen, oder, falls man ihnen einen Finger nähert, gegen diesen in kleinen Funken entlassen.

Verbindet man die *vor* der Scheibe angebrachten Kämme metallisch mit einander, indem man z. B. einen Messingstab quer über sie legt, so verschwindet diese freie Elektricität auf den Drähten. Das ist wohl sehr natürlich. Sie verschwindet aber auch oder wird auf ein Minimum reducirt, wenn man zwischen den beiden *hinter* der Scheibe befindlichen Kämmen eine metallische Verbindung herstellt, ungeachtet dann der Schliefsungskreis der Elektrisirmaschine zwei Mal durch Glas unterbrochen ist. Und wohl zu merken, diefs Verschwinden findet ebenfalls nur statt, wenn die Scheibe rotirt, nicht wenn sie ruht.

Stellt man den Versuch im Dunklen an, so kann man wahrnehmen, dafs, so lange die Scheibe ruht, wenig oder kein elektrisches Licht auf den Spitzen der Kämme erscheint, dafs dieses Licht aber sehr lebhaft wird, so wie die Scheibe rotirt. Jedenfalls geht also auf die rotirende Scheibe mehr Elektricität über, als auf die ruhende, und diefs giebt wohl von dem Verschwinden der freien Elektricität auf den Drähten genügenden Aufschlufs, mag übrigens dieselbe durchgelassen oder durch Influenz ausgeglichen werden.

Trotzdem aber ist unter diesen Umständen, d. h. wenn die hinteren Kämme metallisch mit einander verknüpft sind, das Rotationsvermögen der Elektricität viel schwächer als im Fall eine solche Verknüpfung nicht stattfindet. Denn wenn auch die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls eine Weile lebhaft rotirt, kommt sie doch allmählig zum Stillstand.

Ich möchte mir diese Erscheinungen folgendermafsen erklären. Strömt der Vorderkamm *a* positive Elektricität aus, so wird die von ihm fortgehende und zum diametralen negativen Vorderkamm *b* gelangende Scheibenhälfte mit posi-

tiver Elektricität bekleidet, und zwar nicht bloſs auf ihrer Vorderseite, sondern durch Influenz auch auf ihrer Hinterseite. Befinden sich nun auf dieser Hinterseite ebenfalls Kämme in angegebener Lage und unter sich metallisch verknüpft, so wird der Kamm *α*, welcher dem Vorderkamm *a* gegenübersteht, negative Elektricität ausströmen und mit ihr die von ihm fortgehende Scheibenhälfte bekleiden. Diese Hälfte ist aber dieselbe, welche auf derselben Seite durch den Kamm *a* mit positiver Influenz-Elektricität versehen wurde. Es wird also diese Elektricität neutralisirt werden, oder wohl noch ein Ueberschuſs von negativer Elektricität hinzutreten. Aus beiden Gründen wird demnach der Vorderkamm *b* wenig oder gar nicht anziehend auf die zu ihm gelangenden Scheibentheile wirken können. Ebenso wird der Vorderkamm *a* keine oder eine nur geringe Anziehung auf die zu ihm gelangenden Scheibentheile ausüben, da sie von dem Vorderkamm *b* und dem gegenüber stehenden Hinterkamm *β* mit entgegengesetzten Elektricitäten versehen worden sind.

Ich sagte soeben, daſs der dem positiven Vorderkamm *a* gegenüber stehende Hinterkamm *α* negative Elektricität ausströme. Dieſs ist keine Hypothese, sondern eine sichere, im Dunklen leicht erkennbare Thatsache, welche beweist, daſs der letztere Kamm seine Thätigkeit unmittelbar von dem ersteren empfängt, und nicht von der Scheibe. Denn wenn er sie von der Scheibe empfinge, müſste er statt der negativen Elektricität positive aussenden, da die zu ihm gelangende Scheibenhälfte durch ihren Vorübergang vor dem negativen Vorderkamm *b* an beiden Seiten mit negativer Elektricität versehen worden ist.

Es giebt noch mehr Fälle, welche augenscheinlich darthun, daſs die Elektricität bei diesem Rotationsphänomen nicht bloſs mechanische Arbeit verrichtet, sondern zugleich neue Elektricität erzeugt; allein ich will sie für jetzt übergehen, um mich einer anderen Klasse von merkwürdigen Erscheinungen zuzuwenden.

III.

Die auf beschriebene Weise hervorgebrachte Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe ist gewifs schon eine recht ansehnliche; allein sie läfst sich noch bedeutend vergröfsern durch Anwendung zweier Hülfsmittel: durch die Stellung der Kämme und durch die Hinzuziehung von Nebenplatten.

Was die Kämme betrifft, so waren sie in den bisherigen Versuchen entweder am verticalen oder am horizontalen Stabe, entweder vor oder hinter der Scheibe angebracht, jedoch immer so, dafs sie ihrer Länge nach mit dem vor ihnen fortgehenden Radius der Scheibe zusammenfielen.

Diese *radiale* Stellung, welche man als die normale betrachten kann, ist jedoch nicht die wirksamste. Ihre gröfste Wirksamkeit erhalten die Kämme, wenn man sie aus ihrer radialen Lage um einen Winkel von etwa 45° dreht, und zwar in dem Sinn, dafs die rotirende Scheibe sich gegen die ihrer Mitte zugewandte Seite des Kammes bewegt. Rotirt sie in der entgegengesetzten Richtung, so ist die Wirkung am schwächsten.

Von der gröfseren Wirksamkeit dieser *schiefen* Stellung der Kämme kann man sich durch jeden der bereits angeführten Versuche überzeugen, am untrüglichsten durch diejenigen, bei welchen hinter der rotirenden Scheibe Inductionsfunken erzeugt werden. Giebt man nämlich den Kugeln, zwischen welchen die Röhrenflasche sich entladet, einen solchen Abstand von einander, dafs bei radialer Stellung der Kämme keine Funken mehr zwischen ihnen überschlagen, so kommen sie sogleich zum Vorschein, sowie man die Kämme in die angegebene schiefe Stellung versetzt.

Dasselbe thun andere Versuche dar und selbst der allereinfachste mit *zwei* diametralen Kämmen an derselben Seite der Scheibe liefert einen Beweis dafür.

Am entschiedensten aber tritt die gröfsere Wirksamkeit der schiefen Kammstellung hervor, wenn man mit derselben noch Nebenplatten verbindet, wie ich diefs weiterhin näher auseinander setzen werde.

Ich habe mich vielfach bemüht, zu ermitteln, weshalb

die Kämme bei schiefer Stellung eine ungleiche Wirkung an beiden Seiten ausüben, bin aber leider nicht so glücklich gewesen, einen Grund dafür aufzufinden, der mir genügt hätte.

Indefs habe ich bei dieser Gelegenheit beobachtet, dafs die Lichtpinsel, welche man im Dunklen am positiven Kamm erblickt, und welche, wie man das schon von der Holtz'-schen Maschine weifs, bei radialer Stellung dieses Kammes rechtwinklig auf ihm stehen, entgegen der Rotation der Scheibe, diese Rechtwinklichkeit bei allen übrigen Stellungen beibehalten, so dafs, wenn man den Kamm im Kreise herumdreht, sie ihm darin folgen. Nur werden sie um so schwächer und kürzer, je mehr sich der Kamm der tangentiellen Lage nähert, und sowie er diese erreicht, verschwinden sie wohl ganz, bis auf einige, die aus seinen Enden hervorschiefsen. Bei der vortheilhaften Stellung des Kamms von 45° sind sie *caeteris paribus* am längsten, und da sie dann um einen gleichen Winkel einwärts abgelenkt sind, liegen sie nicht in der tangentiellen Richtung, in welcher, wie man glauben sollte, dem positiven Kamm die negative Elektricität zugeführt wird.

Auf welche Weise diefs mit der mechanischen Wirkung der Kämme zusammenhänge, mufs ich für jetzt dahingestellt seyn lassen.

IV.

Sehr mannigfaltig und zum Theil sehr räthselhaft sind die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man zum zweiten Verstärkungsmittel übergeht, d. h. neben der beweglichen Scheibe *feste Platten* aufstellt, zu welchem Behufe eben dem Apparat der anfangs erwähnte verschiebbare Rahmen beigefügt ist.

Die angewandten Platten bestanden entweder aus Glas oder Pappe oder Zink, also entweder aus einem Isolator oder Halbleiter oder metallischen Leiter. Glas und Pappe verhielten sich in allen Stücken gleich, und Zink nur in einigen abweichend.

Was die Gestalt dieser Platten betrifft, so bildeten sie entweder Quadrate von der Gröfse der Scheibe oder halb so grofse Rectangel. Die ersteren hatten in der Mitte eine runde Oeffnung, weit genug, um nicht allein die Scheibenaxe durchzulassen, sondern auch einen der 6 Lin. dicken Wülste, zwischen welchen die Scheibe auf der Axe eingeklemmt ist. Sonst hätten sie der Scheibe nicht hinreichend genähert werden können. Zu gleichem Zwecke waren die Halbplatten an einem ihrer Ränder mit einem Ausschnitt versehen.

In den meisten Fällen habe ich vertical stehende Halbplatten angewandt, da sie die gröfste Bequemlichkeit gewähren, indem man sie gegen einander vertauschen kann, ohne nöthig zu haben, die Scheibe von ihren Lagern abzuheben.

Im Allgemeinen äufsern die Nebenplatten ihre Wirkung dadurch, dafs sie die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe aufserordentlich steigern und sehr rasch auf ihr Maximum erheben. Ohne sie kann die Scheibe freilich auch eine grofse Geschwindigkeit erlangen, aber es bedarf dazu eines viel stärkeren Impulses und einer viel länger fortgesetzten Einwirkung der Elektricität. Auch müssen die Spitzenkämme relativ der Scheibe sehr nahe gestellt werden, während sie bei Anwendung von Nebenplatten schon aus einer Entfernung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll eine Wirkung ausüben. Stehen andrerseits die Kämme nahe, so wirken die Nebenplatten schon in einem Abstand von 1 bis 2 Zoll von der Scheibe ganz merklich.

Als specielles Beispiel mag Folgendes dienen.

Wenn ich vor der Scheibe zwei Kämme am verticalen Stabe in radialer Lage anbringe und *hinter* derselben zwei Halbplatten von Glas oder Pappe aufstelle, macht die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls aller wenigstens 300 Umgänge in der Minute, ohne Abnahme, so lange man Elektricität auf sie einströmen läfst. Die Rotationsgeschwindigkeit ist so grofs, dafs sie sich, ohne eine besondere Vorrichtung, eigentlich gar nicht genau bestimmen läfst. Um einen Begriff von ihr zu geben, will ich nur anführen, dafs ein weifses Papierscheibchen von $3\frac{1}{2}$ Lin. Durchmesser, wel-

ches als Marke auf einen der die Scheibe auf der Axe festklemmenden Wülste von schwarzer Ebonitmasse geklebt ist und mit seinem Mittelpunkt $1\frac{1}{2}$ Zoll von der Centrallinie der Axe absteht, während der Rotation fast wie ein zusammenhängender weifser Ring erscheint. Nach aufgehobener Wirkung der Elektricität setzt die Scheibe ihre Rotation noch zwei bis drittehalb Minuten fort, ehe sie zur Ruhe gelangt.

Vor der Scheibe, also auf Seite der Kämme aufgestellt, wirken die Nebenplatten ebenso stark. Allein es ist doch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen ihrer jetzigen Wirkung und der früheren vorhanden.

Stellt man nämlich die Platten *hinter* der Scheibe auf und giebt den Kämmen die *schiefe* Lage, so erhält man eine dauernde Rotation nur in der *einen*, mehrmals bezeichneten Richtung, manchmal von selbst, manchmal erst nach einem leisen Anstofs; und wenn man sie in entgegengesetzter Richtung mechanisch eingeleitet hat, kommt die Scheibe bald zur Ruhe und beginnt dann umgekehrt, d. h. in dem ersten Sinn zu rotiren.

Stehen die Platten aber *vor* der Scheibe, so rotirt die Scheibe, nach einem Impuls, gleich gut in *beiden* Richtungen, die Kämme mögen radial oder schief, ja sogar tangentiell gestellt seyn [1]).

Zu diesen Effecten sind zwei Halbplatten durchaus nicht unumgänglich; man erhält sie auch, wenig oder gar nicht schwächer ausgebildet, schon mit einer einzigen Halbplatte.

Selbst kleinere Platten von Glas, Ebonit oder Pappe, Quadrate von 5 Zoll Seite, die also lange nicht die halbe Scheibe bestreichen und, neben derselben aufgestellt, weit von den Kämmen entfernt bleiben, mit ihrer Mitte um einen Quadranten, verstärken nicht nur die Rotationsgeschwindigkeit in angegebenem Grade, wenn die Kämme radial stehen, sondern geben auch bei *schiefer* Stellung derselben den

1) Die Rotation bei tangentieller Stellung der Kämme bekommt man übrigens auch, wenn die Platten hinter der Scheibe stehen, aber nicht ohne dieselben.

charakteristischen Unterschied, je nachdem sie vor oder hinter der Scheibe angebracht sind.

Eben solche verstärkende Wirkung zeigen die Nebenplatten falls zwei Kämme entweder quadrantal an einer Seite der Scheibe, oder diametral dieſs und jenseits derselben aufgestellt sind. Selbst *eine* Halbplatte ist dazu ausreichend, sobald sie nur im ersten Fall dem Kamm am horizontalen Arm gegenübersteht.

Aehnliches beobachtet man, wenn man zu vier Kämmen übergeht.

Vier Kämme gestatten eine zweifache Combination. Entweder kann man sie unter sich und mit der Maschine so verbinden, daſs der *obere* und *untere* die eine Elektricität, z. B. die positive, und der *rechte* und *linke* die andere Elektricität ausströmen, oder aber auf die Weise, daſs z. B. der obere und der rechte Kamm positiv werden und die beiden anderen negativ.

Im ersteren Fall, wo also, im Kreise herum gezählt, die Kämme abwechselnd positiv und negativ sind, findet schon ohne Nebenplatten nach einem Impuls eine ganz lebhafte Rotation in *beiden Richtungen* statt, wenn die Kämme die radiale Lage haben, und *eine blos in der vortheilhaften* Richtung, wenn sie *schief* gestellt sind. Allein beide Wirkungen treten ungleich stärker hervor, sobald Platten hinter der Scheibe stehen.

Im zweiten Fall sind beide Wirkungen *ohne* Hinterplatten so schwach, daſs man sie für Null halten könnte, werden aber *mit* demselben eben so stark wie im ersten Fall.

Bemerkenswerth sind die Licht-Erscheinungen, die bei diesen Combinationen im Dunklen sichtbar werden.

Im ersten Fall sieht man an den beiden positiven Kämmen *lange* Lichtpinsel, im zweiten dagegen *kurze*, und zwar nur an demjenigen positiven Kamm, der, im Sinne der Rotation gesprochen, der vordere ist und negative Elektricität vom nächst vorangehenden Kamm zugeführt bekommt. Der hintere positive Kamm zeigt dagegen nur Lichtpunkte, gleichwie wenn er negative Elektricität ausströmte. Trotz der

Kürze der positiven Lichtpinsel ist in diesem Fall die Rotationsgeschwindigkeit eben so grofs wie im Vorhergehenden.

Ueberhaupt habe ich bemerkt, dafs, wiewohl die Länge der positiven Lichtpinsel bei einer und derselben Combination mit der Rotationsgeschwindigkeit wächst, sie doch derselben bei verschiedenen Combinationen keineswegs proportional ist.

Noch auffallender ist die Wirkung der Nebenplatten bei Anwendung von *vier* Kämmen, wenn diese *nicht* auf einer und derselben Seite der Scheibe angebracht sind.

Man befestige vor der Scheibe zwei Kämme am verticalen Stabe, und hinter derselben zwei am horizontalen, alle vier in radialer Lage, und verbinde sie solchergestalt unter sich und mit der Maschine, dafs von den vorderen Kämmen der obere, und von den hinteren der links liegende (von vorn gesehen) positive, und die beiden anderen negative Elektricität auf die Scheibe ausströmen.

Unter diesen Umständen bekommt man *keine* Rotation, weder in der einen, noch in der anderen Richtung.

Schiebt man aber zwischen den hinteren Kämmen und der Scheibe Halbplatten von Glas oder Pappe ein, die also die Elektricität dieser Kämme auffangen, so beginnt die Scheibe *von selbst* zu rotiren, und zwar (von vorn gesehen) in Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers. Die Geschwindigkeit, welche sie in kurzer Zeit erlangt, ist aufserordentlich grofs, möchte wohl 300 Umgänge in der Minute noch übersteigen.

Stellt man nun die Halbplatten vor der Scheibe auf, ohne sonst etwas an der Combination zu ändern, so bekommt man eine Rotation in *umgekehrter Richtung*, deren Geschwindigkeit der der früheren wenig nachsteht.

Hat man den *oberen* der vorderen Kämme mit dem (von vorn gesehen) rechts liegenden der hinteren verbunden, so ist die Rotation ebenso stark wie vorhin, aber in beiden Fällen von *entgegengesetzter* Richtung.

Eine Vertauschung der Pole, also eine Umkehrung des Stroms, ändert dagegen an dem Sinn der Rotation nichts.

Ebenso ist es gleich, ob die Kämme die radiale, schiefe oder tangentielle Lage haben.

Glasplatten eignen sich zu diesem Versuch am besten. Er gelingt aber auch ganz gut mit Papptafeln, und, freilich minder gut, selbst mit Metallplatten, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe stehen, ebenso wie mit belegten Glasplatten, deren Belege der Scheibe zugewandt sind.

Vier Kämme sind nicht unumgänglich nothwendig für diesen Versuch; es genügen schon drei. Von den hinteren kann der positive oder der negative fehlen, kann auch durch eine Halbplatte von Glas, Pappe und selbst Metall, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe steht, ersetzt werden. Doch ist in allen diesen Fällen das Phänomen weniger intensiv.

Nicht zu übersehen ist, dafs die Versetzung der Platten aus der hinteren Stellung in die vordere, welche bei dem eben beschriebenen Versuch eine Umkehrung der Rotation zur Folge hatte, zugleich mit einer andern Modification verknüpft war, indem die Platten in der vorderen Stellung frei standen, ohne dafs ihnen Kämme anlagen. Versetzt man auch die hinteren Kämme nach vorn, so dafs sich also alle vier Kämme und die Platten an der Vorderseite der Scheibe befinden, so erhält man, wie im ersten Fall, wo die Platten und die Kämme des horizontalen Stabes hinter der Scheibe befindlich waren, eine *zeigerrechte* Rotation von der angegebenen Geschwindigkeit.

Bringt man nun wieder die Platten nach hinten, ohne sonst an der Combination etwas zu ändern, so kommt man auf den schon behandelten Fall zurück, hat bei radialer Stellung der Kämme Rotation in beiden Richtungen, und bei schiefer blofs in *einer*.

V.

Metallplatten, obwohl im Ganzen wie Platten von Glas oder Pappe wirkend, verhalten sich doch, wie schon gesagt, in einigen Beziehungen abweichend.

Eine volle Glas- oder Papptafel ist so wirksam wie zwei Halbplatten desselben Materials. Eine volle Zinkplatte aber,

isolirt oder nicht, hinter der Scheibe aufgestellt, etwa 5 bis 6 Linien von ihr entfernt, hat wenig Einfluſs auf die Rotation, vielleicht gar keinen.

Bringt man sie indessen näher, so hat man die Erscheinung, daſs aus der Rückseite der Scheibe, in der Nähe der Kämme, kleine Funken in Unzahl unter lautem Geprassel auf die Zinkplatte überspringen.

So lange die Scheibe ruht, erscheinen diese Fünkchen nicht, trotz unausgesetzter Hinzuleitung von Elektricität; so wie man aber die Scheibe in Bewegung setzt, kommen sie sogleich zum Vorschein, und dabei zeigt sich der Umstand, daſs sie bei langsamer Rotation kräftiger und zahlreicher sind als bei schneller. Bei einem gewissen Abstand der Zinkplatte von der Scheibe können sie wohl ganz verschwinden, wenn letztere schnell rotirt.

Diese Fünkchen haben einen verzögernden Einfluſs auf die Rotation, und es bedarf daher eines ziemlich starken Impulses, um die Scheibe dauernd in Bewegung zu setzen. Hat sie aber einmal eine gewisse Geschwindigkeit erreicht, so hemmen die Fünkchen die Rotation nicht mehr, wenngleich sie dieselbe immer noch etwas verzögern mögen.

Sehr eigenthümlich ist der Einfluſs, den diese Fünkchen an der Hinterseite der Scheibe auf die Licht-Erscheinungen an den Kämmen der Vorderseite ausüben. Dieselben erhalten eine ganz ungewöhnliche und unregelmäſsige Gestalt, erscheinen unruhig und zeitweise hell aufsprühend. Wenn man den positiven Kamm näher betrachtet, so findet man, daſs an demselben zweierlei Lichter auftreten, lange schwach leuchtende Pinsel und helle Punkte an der Spitze des Kammes. Es sieht fast aus, wie wenn dieser Kamm gleichzeitig oder rasch abwechselnd beide Elektricitäten ausströmte. Aehnliches zeigt der negative Kamm.

Um nicht durch die Funken an der Hinterseite der Scheibe in der Beobachtung dieser sonderbaren Erscheinung gestört zu seyn, habe ich den Versuch mit der Ebonitscheibe wiederholt, die, weil sie schwarz und undurchsichtig ist, bloſs die Vorgänge an ihrer Vorderseite zeigt. Das Phäno-

men, auf dessen Erklärung ich hier übrigens nicht eingehen will, trat aber ziemlich in derselben Weise auf.

Statt der ganzen Zinkplatte können nun auch zwei verticale Halbplatten desselben Metalls genommen werden. Stellt man sie zunächst hinter der Scheibe auf, isolirt oder nicht, und getrennt von einander durch einen zollbreiten Raum, so beobachtet man Folgendes.

Mit zwei Kämmen in radialer oder in tangentieller Lage am horizontalen Stabe, die also der Mitte der Platten gegenüberstehen, hat man eine sehr verstärkte Rotation. Dasselbe ist der Fall bei schiefer Lage derselben, und merkwürdig genug, rotirt die Scheibe, nach einem Impuls, beinahe gleich gut in beiden Richtungen.

Bringt man nun die Kämme am verticalen Stabe an, so dafs sie dem Zwischenraum beider Halbplatten gegenüberstehen, so hat man ihrer radialen und selbst in ihrer tangentiellen Lage ebenfalls Rotationen in beiden Richtungen, begleitet von Funken zwischen Scheibe und Platten.

Versetzt man hierauf die Kämme in die schiefe Lage, so zeigt sich das interessante Schauspiel, dafs die Scheibe entweder ganz *von selbst* oder nach einer sanften Erschütterung des Apparats in Rotation geräth, und zwar nur in der mehrmals bezeichneten Richtung. In der entgegengesetzten findet selbst nach einem Impuls keine andauernde Rotation statt. In beiden Fällen wird übrigens die Bewegung der Scheibe von einem lebhaften Funken-Uebergang zwischen ihr und den Platten begleitet, wenn letztere ihr etwas nahe stehen.

Statt der Zinkplatte kann man auch Glasplatten anwenden, die einseitig mit Staniol belegt werden. Ich bediente mich einer ganzen Platte, deren Belegung in horizontaler und verticaler Richtung durch einen unbelegten Streifen von Zollbreite in vier Theile zerfällt worden. Wollte ich diese quadrantale Belegung in eine hemiale verwandeln, so füllte ich zwei der freigelassenen Streifen durch Staniol aus.

Werden der Scheibe die Belege dieser Platte zugewandt, so sind die Erscheinungen nicht viel anders als bei soliden

Zinkplatten; werden sie ihr aber abgewandt, so treten einige Verschiedenheiten auf.

So z. B. bei der quadrantal belegten Platte. Stellt man sie hinter der Scheibe auf, und vor derselben zwei diametrale Kämme, entweder am verticalen oder am horizontalen Stabe, so ist der Einfluſs der Lage der Kämme so gut wie vernichtet. Die Scheibe rotirt, nach einem Impuls, in *beiden* Richtungen mit bedeutender und ziemlich gleicher Geschwindigkeit, die Kämme mögen die radiale, die schiefe und selbst die tangentielle Lage haben, ungeachtet im letzteren Fall die positiven Lichtpinsel kaum wahrzunehmen sind.

Stellt man aber vier Kämme vor der Scheibe auf, und combinirt sie zu zweien, gleich viel auf welche Weise, so ist der erwähnte Einfluſs wieder hergestellt. Die Scheibe rotirt bei der schiefen Lage am schnellsten und nur in der einen mehrmals bezeichneten Richtung, während bei tangentieller Lage der Kämme gar keine anhaltende Rotation erfolgt.

Ein Fall, in welchem die Wirkung der Nebenplatten sehr in die Augen springt, ist noch der, wo man vor der Scheibe zwei *Kämme* in quadrantalem Abstand anbringt.

Für sich geben die so gestellten Kämme, wie schon anfangs bemerkt, nur eine schwache Rotation in *beiden* Richtungen. Hat man aber Nebenplatten hinter der Scheibe angebracht, so bekommt man eine *starke Rotation* in der *einen* Richtung, und *keine* in der andern. Befindet sich der eine Kamm *oben* und der andere (von vorn gesehen) rechts, so rotirt die Scheibe schraubenrecht oder wie ein Uhrzeiger, wogegen die Rotation in umgekehrter Richtung erfolgt, wenn er sich an der linken Seite befindet. Dabei ist es gleichgültig, ob die Kämme die radiale oder tangentielle Lage haben, aber am stärksten ist der Unterschied ihrer Wirkung nach beiden Seiten in der schiefen Lage. Auch die Richtung des Stroms ist ohne Einfluſs.

Papptafeln und unbelegte Glastafeln zeigen diese Wirkung *nicht*, wohl aber belegte, die Belege mögen der Scheibe

zu- oder abgewandt seyn. Am besten jedoch wirken Zinktafeln, wenn sie isolirt sind.

Andere Particularitäten übergehe ich hier, um nicht zu weitläuftig zu werden.

Dagegen mufs ich noch erwähnen, dafs es bei Anwendung von Zinkplatten oder belegten Glasplatten, ganz wie bei Anwendung von Isolatoren, gar nicht nöthig ist, sie von solcher Gröfse zu nehmen, dafs sie die ganze oder halbe Glasscheibe bestreichen.

Zinkscheiben von 6 und selbst von 4 Zoll Durchmesser, die also respective nur $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{14}$ des Flächeninhalts der drehbaren Glasscheibe besitzen, isolirt oder nicht, am horizontalen Stabe befestigt, während der verticale zwei Kämme trägt, gewähren eine sehr bedeutende Rotationsgeschwindigkeit. Selbst eine einzige solcher kleinen Scheiben wirkt nicht viel schwächer.

VI.

Die Wirkung der Nebenplatten brachte mich auf die Idee, die Spitzenkämme, von welchen man für gewöhnlich die Elektricität ausströmen läfst, zu ersetzen durch kleine, der drehbaren Glasscheibe parallel gestellte Metallscheiben. Ich habe solche Scheibchen, aus dünnem Zinkblech geschnitten, von zwei und von vier Zoll Durchmesser angewandt.

So lange die grofse Glasscheibe frei auf ihrer Axe schwebt, haben diese Metallscheibchen wenig oder keine Wirkung auf sie. So wie man aber Halbplatten von Pappe oder Glas vor oder hinter ihr aufstellt, bekommt man, nach einem kleinen Impuls, eine andauernde Rotation in beiden Richtungen, so lebhaft wie sie kaum besser bei Anwendung von Spitzenkämmen zu erlangen ist.

Volle Nebenplatten, hinter der Scheibe aufgestellt, haben dagegen diese Wirkung nicht. Es ist nothwendig, dafs die Scheibchen entweder zwischen den Halbplatten stehen oder deren Zwischenraum gegenüber.

Recht artig ist die Licht-Erscheinung, welche im ersteren Fall die Rotation begleitet. Statt der parallelen Lichtpinsel,

die vom positiven Spitzenkamm rechtwinklig gegen dessen Länge hervorbrechen, hat man nämlich fächerartig ausgebreitete, gleichsam einen Heiligenschein bildend, hauptsächlich an derjenigen Seite des Scheibenrandes, welche der Bewegung entgegen liegt; doch fehlen sie auch an der anderen Seite nicht. Aehnlich verhält es sich mit den Lichtpunkten am Rande des negativen Scheibchens. Dabei ist ein fortwährendes Zischen hörbar, welches aus dem Ueberspringen kleiner Funken von dem Metall zum Glase entsteht.

Ich habe die Spitzenkämme auch durch *Blechstreifen* ersetzt, die, an den Hülsen dieser Kämme befestigt, rechtwinklich gegen die Ebene der Scheibe aufgestellt wurden.

Für sich allein bewirken diese Bleche keine Rotation, weder in radialer, noch in schiefer Lage.

Waren aber Glasplatten hinter der Scheibe angebracht, so erfolgte bei *schiefer* Lage der Bleche eine *sehr starke* Rotation in der oftmals angegebenen Richtung, während bei radialer Lage derselben die Rotation ausblieb.

Standen endlich die Glasplatten vor der Scheibe, so trat zwar wiederum bei radialer Lage der Bleche keine Rotation ein, aber dafür erfolgte sie sehr stark in *beiden* Richtungen, wenn die Bleche schief gestellt waren.

VII.

Wenn man nun nach allen diesen Einzelheiten die Frage aufwirft, was denn die Ursache der beschriebenen, die Rotation bald einseitig, bald doppelseitig verstärkenden Wirkung der Nebenplatten sey; so scheint es natürlich darauf die Antwort zu geben, dafs es die Elektrisirung sey, welche diese Platten seitens der rotirenden Scheibe und auch der Kämme erfahren.

Wirklich läfst sich auch diese Elektrisirung in einigen Fällen ganz entschieden nachweisen.

Stehen isolirte Halbplatten von Zink hinter der rotirenden Scheibe, hinreichend entfernt von dieser, um keine Funken von ihr zu erhalten, so geben sie doch bei der Berührung kleine Funken, und, wenn sie einander hinreichend

nahe stehen, springen solche in ununterbrochener Folge zwischen ihnen über. Aufserdem werden sie von der Scheibe angezogen.

Ein anderer Fall ist dieser. Man stelle der Glasscheibe am verticalen Stabe zwei Kämme in radialer Lage und an derselben Seite am horizontalen Stabe zwei kleine Zinkscheiben etwa von 6 Zoll Durchmesser gegenüber, lasse durch den oberen Kamm positive und durch den unteren negative Elektricität ausströmen. Ertheilt man nun der Scheibe durch einen Impuls eine schraubenrechte Rotation, so wird (von vorn gesehen) ihre linke Seite mit negativer, und ihre rechte mit positiver Elektricität bekleidet.

Die isolirt davorstehenden Zinkscheibchen steigern diese Rotation bald sehr ansehnlich, und prüft man sie mit dem Elektrometer, findet man das Scheibchen *linker* Hand *positiv*, und das andere *negativ* (indem aus seinem Stiel das erstere negative und das letztere positive Elektricitäten entläfst, was man durch gegenseitige Verbindungen beider Scheibchen befördern kann).

Sie haben also entgegengesetzte Elektricitäten in Bezug auf die sich ihnen *nähernden* Scheibentheile, müssen folglich dieselben anziehen und somit die Rotation verstärken. Diese Erklärung würde vollständig seyn, wenn man zugleich nachweisen könnte, weshalb die von den Zinkscheibchen *fortgehenden* Glastheile die Rotation nicht hemmen. Man kann nur vermuthen, dafs diese letzteren entweder in schwächerem Grade ungleichnamig mit den Zinkscheibchen elektrisirt sind oder schon gleichnamig mit denselben. Bestimmter liefse sich darüber nur urtheilen, wenn man die Vertheilung der Elektricität auf der rotirenden Scheibe genau kennte, die aber sehr schwer zu ermitteln ist.

Ein dritter Fall, in welchem die erwähnte Elektrisirung in ganz interessanter Weise auftritt, ist folgender.

Ich besitze eine quadratische Glasplatte von 17 Zoll Seite und 1 Lin. Dicke, die ein sehr guter Isolator ist. Stelle ich diese hinter die Scheibe, die darauf durch zwei diametrale Kämme in horizontaler Lage und durch einen Impuls zur

Rotation gebracht wird, so übt sie anfangs so gut wie keine Wirkung aus; nach und nach beginnt sie aber zu wirken und in kurzer Zeit steigert sich ihre Wirkung dermafsen, dafs die Rotation fast ihr mögliches Maximum erreicht. Halte ich nun die Scheibe an und lasse sie nach einer Weile wieder los, so beginnt sie *freiwillig* in derselben Richtung zu rotiren; ja wenn ich ihr durch einen mechanischen Impuls die umgekehrte Bewegung einpräge, kommt sie bald zum Stillstand und erneut darauf die Rotation im anfänglichen Sinne.

Hier ist also die ursprünglich indifferente Glasplatte durch die rotirende Scheibe zu einer Wirksamkeit gebracht, die jener der eben erwähnten Zinkscheiben noch übertrifft, da man mit letzteren keine einseitige und freiwillige Rotation erhält.

Eine Prüfung mit dem Elektrometer zeigt übrigens, dafs die Glasplatte hinter der positiven Scheibenhälfte negativ und hinter der negativen Hälfte positiv ist, und zwar in der Mitte beider Hälften am stärksten.

Die Erklärung der Rotation würde hier also wie bei den Zinkscheiben ausfallen, aber ebenso mangelhaft seyn wie bei jenen.

Wie wohl nun in diesen und ähnlichen Fällen die Elektrisirung der Nebenplatten ganz unzweifelhaft ist, so habe ich doch auch andere Fälle beobachtet, wo ich sie trotz aller Sorgfalt platterdings nicht nachzuweisen vermochte.

Es gilt diefs zunächst von Papptafeln, ungeachtet sie eine ebenso grofse Rotationsgeschwindigkeit hervorbringen wie Glasplatten.

Es gilt diefs aber auch bisweilen von letzteren. Bei der S. 528 beschriebenen automatischen Rotation, bei welcher zwei Kämme vor, und zwei Kämme hinter der Scheibe standen und Halbplatten von Glas eingeschoben wurden, erwiesen sich diese, unmittelbar nach der Rotation geprüft, ganz unelektrisch, sie mochten gefirnifst seyn oder nicht.

Ich mufs gestehen, dafs ich durch diese Thatsachen einigermafsen zweifelhaft geworden bin, ob in der That die

Nebenplatten ihre grofse Wirksamkeit alleinig oder hauptsächlich durch die Elektrisirung erhalten. Es könnte z. B. seyn, dafs sie auch dadurch wirkten, dafs sie das Entweichen der Elektricität von der rotirenden Scheibe verhinderten oder verringerten. Möglich wäre es übrigens, dafs die Platten, in Fällen, wo ich sie nicht elektrisch finden konnte, es dennoch während der Rotation waren. Die Anziehung, welche selbst Papptafeln seitens der rotirenden Scheibe erfahren, scheint dafür zu sprechen, wenn sie nicht andererseits Folge der Luftverdünnung ist, die durch die Centrifugalkraft zwischen den Tafeln und der Scheibe entstehen mufs.

Ueber diese und andere Zweifel können nur fernere Versuche entscheiden, die auch die Frage zu beantworten hätten, ob die Influenz unabhängig sey von der Bewegung der Körper oder nicht.

VIII.

Es ist nicht blofs die Richtung und Stärke der Rotation, in deren Abänderung sich die Wirkung der Nebenplatten ausspricht: sie äufsert sich auch in anderer Weise z. B. in den Erscheinungen, welche eintreten, wenn man die drehbare Scheibe auf der Rückseite mit Stanniol belegt.

Dehnt sich diese Bewegung über die ganze Rückseite aus, so bekommt man keine Rotation. Gleiches ist der Fall, wenn sie einen geschlossenen Ring bildet, dessen Breite gleich ist der Länge der Spitzenkämme. Hat dieser Ring aber zwei diametrale Unterbrechungen, so erfolgt eine Rotation, die freilich bei Anwendung von nur zwei Kämmen auch nur eine mäfsige ist.

Wendet man aber vier Kämme an, vorn zwei am verticalen Stabe und hinten zwei am horizontalen, schiebt zwischen den beiden letzteren und der Scheibe zwei Glasplatten ein und verbindet sie nun in der Weise mit dem vorderen und der Maschine, dafs der obere und der (von vorn gesehen) links liegende positive, und die beiden anderen negative Elektricität ausströmen, so erhält man eine lebhafte Rotation im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers.

Hiebei werden nun die beiden Halbringe von Stanniol auf der Rückseite der Scheibe durch Influenz abwechselnd mit positiver und negativer Elektricität versehen, und es springen demgemäfs, wenn der Abstand zwischen ihnen nicht zu grofs genommen ist, hell leuchtende Funken in schneller Folge von einem zum anderen.

So lange die Rotationsgeschwindigkeit eine mäfsige ist, hat die Erscheinung nichts Ungewöhnliches. Man sieht nur die beiden Funkenorte im Kreise herumgehen.

So wie aber die Geschwindigkeit einen solchen Grad erreicht hat, dafs die Scheibe in der Zwischenzeit des Ueberspringens zweier Funken um ein Beträchtliches vorgerückt ist, erblickt man jeden Funken gesondert an einem anderen Orte, und vermöge der bekannten Dauer der Lichteindrücke auf unser Auge hat man dann das interessante Schauspiel eines ganzen Ringes von helleuchtenden Funken.

Auf solche Weise können wohl an 50 Funken in Gestalt kurzer und gegen die Circumferenz etwas geneigter Lichtlinien zur gleichzeitigen Anschauung gebracht werden, so lange man die Wirkung der Elektricität unterhält. Alles hängt dabei von dem Verhältnifs der Rotationsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Aufeinanderfolgens der Funken, also zur Elektricitätsmenge ab; bei gleicher Rotation, vermehrt oder vermindert, erscheinen auch die Funkenlinien mehr oder weniger zusammengedrängt und zahlreich.

Deutlich sieht man hiebei, dafs die Nebenplatten nicht allein die Rotationsgeschwindigkeit vergröfsern, sondern auch den Glanz der Funken beträchtlich erhöhen.

Papptafeln statt den unbelegten Glastafeln zu diesem Versuche angewandt, ändert an der Erscheinung wenig oder nichts. Nimmt man aber Glasplatten, die an der der Scheibe zugewandten Seite belegt sind, so erweist sich die Intensität der Funken bedeutend verstärkt. Die Rotation ist aber nur eine schwache, und sie bedarf einer mechanischen Nachhülfe, um das Funkenphänomen in seiner vollen Ausbildung zu zeigen. Auch dürfen die besagten Tafeln der Scheibe nicht zu nahe stehen, weil sonst Funken von ihnen zu die-

ser überspringen, welche die Funken zwischen den Stanniolbelegen, um die es hier sich handelt, beeinträchtigen und unterdrücken.

Uebrigens ist noch zu bemerken, dafs, so lange die Scheibe ruht, keine Funken zwischen ihren Belegen überspringen, ungeachtet diese der influencirenden Wirkung der Kämme, welche Elektricität auf die Vorderseite ausströmen, fortdauernd ausströmen, fortdauernd ausgesetzt sind. Erst bei der Bewegung der Scheibe kommen die Funken zum Vorschein.

IX.

Zum Studium des in Rede stehenden Rotationsphänomens ist der zu dieser Untersuchung benutzte Rotations-Apparat nicht gerade unumgänglich nothwendig; man kann statt seiner auch eine gewöhnliche Holtz'sche Elektrisirmaschine anwenden. Dieselbe gestattet freilich nicht alle die Combinationen, welche der beschriebene Apparat zuläfst, zeigt aber dafür Anderes, auf dessen Beobachtung ich diesen Apparat wenigstens bis jetzt nicht eingerichtet habe. Ich meine die Wirkung der *gezahnten Belege* und des *schrägen Conductors*.

Wendet man die Maschine in der einfachsten Gestalt an, d. h. versehen blos mit kleinen Belegen und zwei Kämmen in radialer Lage, so kommt die Scheibe, nach einem anfänglichen Impuls, in dauernde Rotation, wenn man Elektricität auf sie einströmen läfst. Ein Unterschied in den Richtungen ist kaum zu bemerken, wiewohl es scheint, als ginge die Rotation im Sinne der Zähne der Belege etwas leichter und schneller von Statten als in umgekehrter Richtung, gegen diese Zähne.

Ist ja ein Unterschied in dieser Beziehung vorhanden, so wird er vollends verwischt, wenn man den *schrägen* Conductor anlegt, also vier Kämme auf die bekannte Weise gegen eine Seite der Scheibe in radialer Lage aufstellt.

Wesentlich anders gestaltet sich aber die Erscheinung, sowie man, mit Beibehaltung des schrägen Conductors, die

Belege der ruhenden Scheibe bis ihm gegenüber verlängert. Dann rotirt die Scheibe nur in *einer* Richtung, in Richtung der Zähne der Belege, manchmal sogar ohne anfänglichen Impuls. Setzt man sie mechanisch in entgegengesetzte Rotation, so kommt sie nach wenigen Umgängen zur Ruhe und kehrt dann wohl ihre Bewegung freiwillig um.

In angegebener Richtung ist die Rotation relativ sehr kräftig, denn sie kommt, freilich erst nach einem Impuls, noch ganz gut zu Stande, wenn auch die Schnurläufe der Maschine, deren die angewandten zwei auf drei wenig beweglichen Rollen besitzt, nicht entfernt worden sind. Nur dürfen diese Schnurläufe nicht zu stark gespannt seyn. Nach Entfernung derselben ist aber die Rotation nicht allein eine automatische, sondern auch ihre Geschwindigkeit eine ungemein viel gröſsere, so groſs wie sie überhaupt auf irgend eine andere Weise nur zu erlangen ist.

Offenbar haben die Zähne der Belege einen vorwaltenden Antheil an der Entstehung der einseitigen Rotation. Indeſs sind sie nicht unumgänglich nothwendig. In schwächerem Grade habe ich diese Rotation auch zu Stande kommen sehen, als die ruhende Platte zwar Belege, aber keine Zähne hatte.

Andrerseits hat der schräge Conductor einen wesentlichen Einfluſs auf den Sinn der Rotation. Ich machte diese Erfahrung, als ich die beiden Holtz'schen Maschinen, die zu diesem Versuche benutzt wurden, gegeneinander vertauschte.

In dem Bisherigen war nämlich die getriebene Maschine eine der älteren Art, an welcher der schräge Conductor eine feste Lage besitzt, und zwar so, daſs er, von *vorn* gesehen, nach der *linken* Seite hin einen Winkel von 45° mit der Verticalen macht.

An der Maschine neuerer Art ist der schräge Conductor drehbar, und als ich sie zur *getriebenen* Maschine nahm, zeigte sich, daſs das Resultat des Versuches wesentlich von der Stellung dieses Conductors abhängt.

Gab ich demselben die eben bezeichnete Lage, so erfolgte die Rotation, wie vorhin im Sinne mit den Zähnen

d. h. von vorn gesehen, entgegen der Bewegung eines Uhrzeigers. Neigte ich ihn aber nach der anderen Seite um 45° gegen die Verticale, so vermochte die Scheibe in beiden Richtungen zu rotiren.

Defs ungeachtet ist es aber nicht die Stellung des Conductors an sich, welche diesen Unterschied hervorruft, sondern seine Stellung zu den Belegen an der Hinterseite der ruhenden Platte.

Haben diese Belege nur die Breite von einem Paar Zoll, so ist die Stellung des Conductors ganz gleichgültig, weil sie ihm nie gegenüber zu stehen kommen; stets erhält man die Rotation in beiden Richtungen. Sind sie aber durch angelegtes Papier bis zu einem Octanten oder Quadranten verlängert, so stehen sie dem Conductor bei seiner links geneigten Lage gegenüber, bei der rechts geneigten nicht, und demgemäfs erhält man bei der ersten Lage eine einseitige Rotation und bei der zweiten eine beiderseitige. Haben die Belege die Gröfse eines Quadranten, so giebt selbst die lothrechte Stellung des Conductors eine einseitige Rotation.

In ähnlicher Weise, wie sich eine Holtz'sche Maschine der ersten Art durch eine andere derselben Art in Rotation versetzen läfst, kann es auch mit einer Maschine der zweiten Art geschehen, wobei denn die interessante Erscheinung eintritt, dafs beide Scheiben derselben in entgegengesetzten Richtungen rotiren. Es war gerade dieser Fall, bei welchem Hr. Holtz das neue Rotationsphänomen entdeckte.

Ich habe diesen Fall nicht näher untersucht, weil ich bei Wiederholung desselben die Beobachtung machte, dafs mitunter auch beide Scheiben, wenn Funken zwischen ihnen überspringen, in gleichem Sinne rotiren, und dafs, um diese Störung zu vermeiden, es nöthig ist, den gegenseitigen Abstand beider Scheiben zu vergröfsern, worauf aber meine Maschine nicht eingerichtet ist.

X.

Dagegen habe ich die Untersuchung nach einer anderen nicht uninteressanten Seite hin erweitert, indem ich die

[illegible] Reihe [illegible] Ro[illegible] auf [illegible] beschränkt [illegible]

Der [illegible] für den [illegible] Fall [illegible] Strome [illegible]

[illegible] Strom [illegible] Wasser [illegible] des Stromes [illegible]

[illegible] Fall [illegible] Stromes ab.

[illegible] Fall [illegible] Wasser [illegible]

Wenn man [illegible] positive [illegible] negative [illegible] unter sich [illegible] freiwillig [illegible]

[illegible] Säule [illegible] Richtung [illegible]

Demnach [illegible] Denn [illegible]

[illegible] Säulen [illegible] ihrem [illegible]

Hat man aber einen Draht eingeklemmt, der frei in der Luft endet, so kommt die Rotation wiederum zum Vorschein. Besonders lebhaft ist dieselbe, wenn das freie Ende des Drahts mit einem Spitzenkamm versehen oder ableitend mit dem Boden verbunden ist.

Der Grund dieser Erscheinungen ist unschwer einzusehen.

Gesetzt, man habe zwei diametrale Kämme an der Scheibe. Empfängt der Kamm *a* positive Elektricität, während der andere *b* abgeleitet ist, so wird die Scheibe nach einem Impuls, der unter diesen Umständen nothwendig ist, mit positiver Elektricität bekleidet. Diese influencirt den Kamm *b*, lockt negative Elektricität aus ihm hervor, die nun in derselben Weise wirkt, wie wenn sie direct von der Maschine geliefert worden wäre. Ohne Fortschaffung der positiven Elektricität aus dem Stiele des Kammes kann diese Influenz begreiflich nicht wirksam zu Stande kommen, und darum ist die Einsetzung eines ableitenden Drahtes nothwendig.

Da übrigens der Kamm *a* auch auf der Rückseite der Scheibe positive Elektricität frei macht, so kann der Kamm *b* auch dort angebracht werden, aber die Rotation ist dann schwächer.

Aehnlich verhält es sich mit der zweiten Scheibe, wenn ihrem Kamme *α* negative Elektricität zugeführt, und die Hülse ihres Kammes *β* mit einem ableitenden Draht versehen wird.

Verbindet man nun die Kämme *b* und *β* beider Scheiben durch einen Draht, so ist klar, dafs die Wirkungen einander unterstützen müssen, indem der eine Kamm die Ableitung für den andern bildet, sobald beide Scheiben rotiren.

Nun kann zwar, wie schon gesagt, die eine Scheibe angehalten werden, ohne dadurch die Rotation der anderen sonderlich zu beeinträchtigen, allein dabei ist doch nöthig, dafs der festgehaltenen Scheibe Elektricität aus der Maschine

zugeführt werde. Geschieht das nicht, so kommt die andere Scheibe bald zum Stillstand.

Diefs beruht wohl darauf, dafs z. B. der Kamm β die vom Kamm *b* empfangene positive Elektricität nur dann gegen die ruhende Scheibe dauernd auszuströmen vermag, wenn dieselbe mit negativer Elektricität bekleidet wird, und das mufs also von dem mit der Maschine verbundenen Kamm α aus selbst bei Ruhe der Scheibe stattfinden.

Was diese Ansicht unterstützt, ist der Umstand, dafs der Verbindungsdraht zwischen *b* und β, welcher, während *a* und α mit der Maschine verbunden sind, sich nur schwach elektrisch erweist, sogleich sehr stark elektrisch wird, sowie man einen der letzteren Kämme von der Maschine abtrennt.

Endlich sey hier nach einer interessanten Abänderung der eben beschriebene Versuche gedacht. Verbindet man nämlich die erste Scheibe direct mit der Maschine durch zwei diametrale Kämme, denen gegenüber man auf der Rückseite dieser Scheibe zwei andere diametrale Kämme aufgestellt hat, welche durch Drähte zu den Kämmen einer zweiten Scheibe führen, so gerathen, nach einem Impuls, beide Scheiben in anhaltende Rotation.

Hier ist es also die *secundäre* Elektricität der ersten Scheibe, welche die zweite in Bewegung setzt. In ähnlicher Weise könnte man eine *dritte* Scheibe durch die ternäre Elektricität der *zweiten*, eine *vierte* durch die quaternäre der *dritten* usw. in Rotation versetzen, könnte also, ideell genommen, fast die ganze Menge der von der Maschine gelieferten Elektricität in mechanische Arbeit verwandeln.

XI.

Aus der Gesammtheit der hier mitgetheilten Thatsachen, die noch lange nicht alle von mir beobachteten umfafst, wird, glaube ich, zur Genüge hervorgehen, welche Mannigfaltigkeit von verwickelten und zu Theil räthselhaften Erscheinungen mit dem beschriebenen Rotationsphänomen verknüpft ist. Schon jetzt eine vollständige Theorie derselben aufstellen zu wollen, wäre, meiner Meinung nach, ein ver-

gebliches Bemühen. Ich habe deshalb auch keinen Versuch der Art gemacht, sondern mich darauf beschränkt, das Thatsächliche festzustellen und Einzelnes zu erläutern, so weit ich es vermochte.

Dagegen kann ich nicht umhin, hier noch eine Schlufsbemerkung anzureihen.

Ohne Widerrede ist das Holtz'sche Rotationsphänomen das kräftigste, welches man bisher durch sg. Reibungselektricität hervorgebracht hat. Dennoch wäre es eine sanguinische Hoffnung, wollte man glauben, es könne damit irgend ein nutzbarer mechanischer Effect erzielt werden. Dafs das nicht möglich sey, ergiebt sich schon aus der Betrachtung, wie klein die hier ins Spiel gesetzte Elektricitätsmenge ist im Vergleich zu der, welche die Volta'sche Batterie entwickelt, mit der man defsungeachtet, selbst unter Mitwirkung des durch sie erzeugten Magnetismus, doch auch noch nichts Erkleckliches ausgerichtet hat.

Mit um so gröfserem Rechte kann man daher die Behauptung aussprechen, dafs die älteren Rotationsapparate dieser Art noch weniger im Stande waren, eine irgend erhebliche mechanische Kraft zu erzeugen. Franklin freilich wollte an seinem *elektrischen Bratenwender* einen Truthahn braten, aber er *wollte* es nur; nirgends sagt er, dafs er es gethan habe. Hätte er den Versuch gemacht, würde er sich bald von der Erfolglosigkeit desselben überzeugt haben [1]).

1) In Priestley's *History of Electricity*, *p.* 572 (und daraus in der Uebersetzung von Krünitz, S. 378) wird erzählt, Franklin habe 1748 ein elektrisches Gastmahl gegeben. Dabei sey ein indianischer Hahn durch den elektrischen Schlag getödtet, an den elektrischen Bratenwender gesteckt und an einem durch die elektrische Flasche angemachten Feuer gebraten; dann habe man unter dem Donner einer Entladung der elektrischen Batterie die Gesundheit aller berühmten Elektrisirer in England, Holland, Frankreich und Deutschland aus elektrisirten Pokalen ausgebracht. Vergleicht man aber mit dieser Erzählung die Stelle in Franklin's *Experiments and observations on Electricity* (*London* 1769, *p.* 37), aus welcher sie genommen ist, so sieht man sogleich, dafs Priestley aus einem blofsen Scherz, wie er in jener Zeit wohl gestattet war, fälschlich eine Thatsache gemacht hat. Denn Franklin

Die Elektricitätsmenge, die zur einmaligen Ladung seines Bratenwenders — einer drehbaren Glasscheibe mit einer Belegung von 13 Zoll Durchmesser — erforderlich ist, ist nicht nur an sich eine so geringe, dafs sie von der Holtz'schen Maschine wenigstens 30 bis 40 Mal in der Minute geliefert wird, sondern mufs auch im Laufe der successiven Entladungen der Scheibe bald auf eine so winzige Gröfse herabsinken, dafs sie unmöglich einen bedeutenden mechanischen Nutz-Effect gewähren kann. Was Franklin selbst von der Leistungsfähigkeit seines Apparates anführt, widerspricht dem nicht [1]). Eine horizontale Scheibe, selbst beschwert mit 100 Piastern, auf einer Spitze 20 Mal in der Minute umzudrehen (noch dazu vermuthlich nicht ohne Beihülfe eines anfänglichen Impulses), erfordert nur eine sehr geringe Kraft, die sich nicht messen kann mit der, welche auf horizontaler Axe eine ungefähr gleich grofse Scheibe und selbst ein halbes Dutzend derselben automatisch zu 300 Umgängen in der Minute zwingt, und zwar ohne Abnahme, so lange es dem Experimentator beliebt. Ueberdiefs kommt in dem Franklin'schen Apparat die Rotation auf eine so plane Weise durch das Spiel der elektrischen Anziehungen und Abstofsungen zu Stande, dafs er heutigen Tages ganz ohne wissenschaftliches Interesse ist [2]).

sagt von dem Gastmahl nur »*it is proposed*« und weiterhin: *a turkey, is to be killed, roasted by the electrical jack, etc.*, wogegen Priestley sich erlaubt zu sagen: *a turkey was killed, roasted etc.* Schwerlich dürfte es auch den Gästen einen angenehmen Genufs bereitet haben, den Wein aus elektrisirten Pokalen (d. h. geladenen Leidner Flaschen) zu trinken, sich also einen elektrischen Schlag in den Mund geben zu lassen.

1) Ann. Bd. 132, S. 479.

2) Franklin's Glasscheibe hatte eine Belegung von etwa 117 Quadratzoll auf jeder Seite und wurde ein Mal geladen. Zwei Flaschen, jede von 73, zusammen also von 146 Quadratzoll äufserer Belegung, werden von meiner Holtz'schen Maschine zwischen Kugeln von 10 Linien Durchmesser in *zwei* Zoll Abstand 40 Mal in der Minute geladen, und in *einem* Zoll Abstand sogar 60 Mal. Sie würden also in der halben Stunde, welche der Franklin'sche Versuch dauerte, respective 1200 und 1800 Entladungen geben. Dafs eine solche Elektricitätsmenge eine bei Weitem gröfsere Kraft entwickeln mufs als die im »elektrischen Bratenwender« thätige, ist wohl selbstverständlich und würde heutzutage von Franklin selber nicht geläugnet werden. — Mit einem Loth Schiefspulver läfst sich nicht so viel ausrichten wie mit einem Centner.

II. *Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg.*

(Schluſs von S. 411.)

No. 16.

Schwarzer Turmalin von Dekalb, St. Lawrence Co., New-York.

Bruchstück eines groſsen vielstreifigen, an beiden Enden verbröchenen Krystalls. Er ist hie und da an der Oberfläche mit Schüppchen von weiſsem Glimmer bekleidet, und feine Klüfte im Innern sind mit demselben dünn überzogen. Im Uebrigen ist das Mineral homogen und frisch. Das Pulver ist dunkelgrau.

V. G. = 3,195.

Das grobe Pulver verliert beim Erhitzen nur eine Spur Feuchtigkeit; setzt man es aber, in Platinfolie gehüllt, einer starken Glühhitze aus, so verwandelt es sich in eine festgesinterte schwarze Masse, wobei es 2,917 Proc. am Gewicht verliert. Das Pulver des geglühten T. ist grünlich grau.

Die *Fluor*bestimmung gab 0,32 Proc.

Die *Eisenoxydul*bestimmung im Boraxglas gab 14,5 Proc.

Die Analysen mit kohlensaurem Alkali (*a*) und (des geglühten) mit Fluorwasserstoffsäure (*b*) gaben.

	a	*b*
Kieselsäure	37,07	
Thonerde	30,42	33,31
Eisenoxyd	13,52	14,31
Manganoxydul	0,47	0,56
Magnesia	3,32	3,66
Natron		2,04
Kali		0,30.

Wenn 0,32 Fl = 0,44 $Si Fl^4$, so sind 2,917 — 0,44 = 2,477 $H^2 O$ vorhanden. Die Eisenprobe beweist, daſs nur Fe anzunehmen ist.

Mittel:

						At.
H^2O	2,48	=	H	0,27	27	
K^2O	0,30		K	0,25	0,64	7,2
Na^2O	2,04		Na	1,51	6,6	
MgO	3,49		Mg	2,09	8,7	
MnO	0,51		Mn	0,40	0,7	26,8
FeO	12,55		Fe	9,76	17,4	
AlO^3	31,86		Al	16,95		31
(B^2O^3)	9,70		B	3,05		27,7
SiO^2	37,07		Si	17,30		62
	100.					

Hier ist

		angenommen
Al : Si = 1 : 2	=	1 : 2
B : Al = 1 : 1,1		1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al = 1 : 1,16		1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ = 1 : 3,7		1 : 4

Ist $\overset{'}{R}$: H = 1 : 3 (gef. = 1 : 3,7), so folgt die Formel eines Drittelsilikats

$$\overset{'}{R}\overset{''}{R}AlBSi^2O^{10} = \left.\begin{matrix}H^8\\(Na, K)\end{matrix}\right\}\overset{''}{R}^4Al^4B^4Si^8O^{40}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 9 (Mg, Mn) : Fe = 1 : 2.

3 H	= 3	=	H^2O	2,02	
0,1 K	= 3,9		K^2O	0,35	
0,9 Na	= 20,7		Na^2O	2,05	
1,33 Mg	= 32		MgO	3,99	(MnO)
2,67 Fe	= 149,3		FeO	14,38	
4 Al	= 218,4		AlO^3	30,76	
4 B	= 44		B^2O^3	10,49	
8 Si	= 224		SiO^2	35,96	
40 O	= 640			100.	
	1335,3.				

No. 17. (19.)

Schwarzer Turmalin von Langenbielau.

Schliefst der Glühverlust von 2 Proc. 0,4 Fl = 0,55 $Si Fl^4$ ein, so ist die Zusammensetzung:

						At.
H^2O	1,45	=	H	0,16	16	
K^2O	0,82		K	0,68	1,8	8
Na^2O	1,93		Na	1,43	6,2	
CaO	0,62		Ca	0,44	1	
MgO	3,65		Mg	2,19	9	26
FeO	11,64		Fe	9,05	16	
AlO^3	31,63		Al	16,83		30,8
(B^2O^3)	11,02		B	3,46		31
SiO^2	37,24		Si	17,38		62
	100.					

$$Al : Si = 1 : 2$$
$$B : Al = 1 : 1$$
$$\overset{''}{R} : Al = 1 : 1,18$$
$$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 3,25.$$

Mit Rücksicht darauf, dafs dieser T. nicht mehr ganz frisch erscheint, darf man auch für ihn die beiden letzten Proportionen = 1 : 1 und 1 : 3, und demnach die Formel

$$H^8 \overset{'}{R} \overset{''}{R}{}^4 Al^4 B^4 Si^8 O^{40}$$

annehmen.

No. 18. (15.)

Schwarzer Turmalin von Bovey-Tracy in Devonshire.

Durch neue Versuche wurden Fl, Si, Al, Fe, Mn, Mg bestimmt; ferner die Gröfse des FeO-Gehalts im Boraxglas (bouteillengrün).

Das Fluor ist = 0,45 Proc., entsprechend 0,616 $Si Fl^4$. Ist der Glühverlust = 2,09, so sind 1,47 H^2O vorhanden.

FeO gefunden 15,87 und 15,11 Proc. Die Resultate sind:

	Mittel der älteren Analyse	Spätere Analyse.
H^2O		1,74
K^2O	0,65	
Na^2O	1,39	
CaO	0,50	
MgO	2,58	2,62
MnO	—	0,40
FeO	14,59	13,82
AlO^3	33,09	30,22 [1])
SiO^2	37,00	37,94 [2])

Hiernach ist anzunehmen:

						At
H^2O	1,74	=	H	0,19		19
K^2O	0,65		K	0,54	1,4	5,9
Na^2O	1,39		Na	1,03	4,5	
CaO	0,50		Ca	0,36	0,9	27,2
MgO	2,62		Mg	1,57	6,5	
MnO	0,40		Mn	0,31	0,6	
FeO	13,82		Fe	10,75	19,2	
AlO^3	30,22		Al	16,08		29,5
(B^2O^3)	10,72		B	3,37		30
SiO^2	37,94		Si	17,70		63
	100.					

	angenommen
$Al : Si = 1 : 2,1$	$1 : 2$
$B : Al = 1 : 1$	$1 : 1$
$\overset{''}{R} : Al = 1 : 1,09$	$1 : 1$
$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 4,6$	$1 : 4$
$\overset{'}{R} : H = 1 : 3,2$	$1 : 3$

Formel:

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^4\,Al^4\,B^4\,Si^8\,O^{40}$$

$K : Na = 1 : 3.\quad Mg\,(Ca,\ Mn) : Fe = 1 : 3.$

1) Direct bestimmt und als rein erkannt.

2) Gelblich, etwas eisenhaltig.

3	H	= 3	=	H^2O	2,00
0,25	K	9,75		K^2O	0,87
0,75	Na	17,25		Na^2O	1,72
	Mg	24		MgO	2,96
3	Fe	168		FeO	16,02
4	Al	218,4		AlO^3	30,44
4	B	44		B^2O^3	10,38
8	Si	224		SiO^2	35,61
40	O	640			100.
		1348,4.			

No. 19.

Schwarzer Turmalin von Krumbach in Steiermark.

Bruchstück eines gröfseren Krystalls. Dünne Splitter sind blau durchsichtig, und das Pulver ist blaugrau.

V. G. = 3,183.

Beim Glühen sintert das grobe Pulver zu einer dunkelbraunen Masse zusammen.

Die Analysen haben ergeben:

	1.	2.	3.	4.
SiO^2	36,19		36,09	36,46
AlO^3			31,67	32,75
FeO	12,63	13,62	12,51	12,54
MnO		0,64	0,39	0,48
MgO	2,31		2,49	2,15
CaO	0,35	0,35		0,60
Na^2O		1,43		
K^2O		0,46		
Fl	0,64			
Glühverlust		3,21		

Da 0,64 Fl = 0,87 $SiFl^4$, so sind 2,34 H^2O anzunehmen.

Die *Eisenoxydulprobe* mit H^2SO^4 im zugeschmolzenen Rohr gab etwa 12 Proc., die mit Borax 13,4 Proc., woraus die Abwesenheit von FeO^3 folgt.

Im Mittel enthält also dieser Turmalin:

					At.	
H^2O	2,34	=	H	0,26		26
K^2O	0,46		K	0,38	1,0	5,6
Na^2O	1,43		Na	1,06	4,6	
CaO	0,40		Ca	0,28	0,7	26,5
MgO	2,32		Mg	1,39	5,8	
MnO	1,50		Mn	1,16	2	
FeO	12,82		Fe	9,97	18	
AlO^3	32,21		Al	17,13		31
(B^2O^3)	10,27		B	3,23		30
SiO^2	36,25		Si	16,91		60,4
	100.					

Es ist also

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,95 =	1 : 2
B : Al	= 1 : 1	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1,17	1 : 1
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 4,7	1 : 5
$\overset{'}{R}$: H	= 1 : 4,6	1 : 4.

$$\overset{'}{R}\,\overset{''}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^5\,Al^5\,B^5\,Si^{10}\,O^{50}$$

K : Na = 2 : 9 — Ca : Mn : Mg : Fe = 1 : 3 : 9 : 27

4	H	= 4	=	H^2O	2,15
0,18	K	= 7,02		K^2O	0,50
0,82	Na	= 18,86		Na^2O	1,52
0,125	Ca	= 5		CaO	0,42
1,125	Mg	= 27		MgO	2,69
0,375	Mn	= 20,6		MnO	1,59
3,375	Fe	= 184		FeO	14,21
5	Al	= 273		AlO^3	30,64
5	B	= 55		B^2O^3	10,44
10	Si	= 280		SiO^2	35,84
50	O	= 800			100.
		1674,48.			

No. 20. (16.)

Schwarzer Turmalin von Alabaschka.

Neue Bestimmungen betreffen Si, Al, Fe, Mn, Mg. Ferner wurde der Fluorgehalt = 0,76 Proc. ermittelt, und das Fe O im Boraxglase in zwei Versuchen = 16,0 und 16,47 Proc. gefunden.

Danach sind die älteren Thonerdebestimmungen etwas zu hoch ausgefallen, denn das Mittel war:

		jetzt
Kieselsäure	35,74	36,19
Thonerde	34,40	30,41
Eisenoxyd	17,16	16,48
Manganoxydul		0,54
Magnesia	1,76	1,88.

Nimmt man die zuletzt erhaltenen Werthe, die früheren Alkalibestimmungen, und berechnet aus 0,76 Fluor 1,04 $SiFl^4$, also 2,15 — 1,04 = 1,11 H^2O, das Fe aber ganz und gar als Fe O, so erhält man

					At.	
H^2O	1,11	=	H	0,12		12
K^2O	0,47		K	0,39	1	4,3
Na^2O	1,02		Na	0,76	3,3	
MgO	1,88		Mg	1,13	4,7	27,2
MnO	0,54		Mn	0,42	0,8	
FeO	15,59		Fe	12,12	21,7	
AlO^3	30,41		Al	16,178		29,6
(B^2O^3)	12,79		B	4,02		36
SiO^2	36,19		Si	16,90		60,3
	100.					

	angenommen
Al : Si = 1 : 2,04	1 : 2
B : Al = 1 : 0,8	1 : 1
$\overset{II}{R}$: Al = 1 : 1,09	1 : 1
$\overset{I}{R}$: $\overset{II}{R}$ = 1 : 6,3	1 : 6.

Unter Annahme von Drittelsilikat mufs dann

$$H : \overset{\prime}{R} = 5 : 1$$

seyn.

Indessen beweist die für das B vorhandene Differenz, die etwas zu grofs ist, dafs es an $\overset{\prime\prime}{R}$ und wohl auch an $\overset{\prime}{R}$ fehlt, wie dann die Menge der (nur einmal bestimmten) Alkalien auffallend gering ist. Es dürfte also auch hier wie in anderen T. $\overset{\prime}{R} : \overset{\prime\prime}{R} = 1 : 5$ zu setzen seyn; dann wird $H : \overset{\prime}{R} = 4 : 1$ (gefunden $= 3 : 1$).

Formel: $\overset{\prime}{R}\,\overset{\prime\prime}{R}\,Al\,B\,Si^2\,O^{10} =$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{R}^5\,Al^5\,B^5\,Si^{10}\,O^{50}$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 3 Mn : Mg : Fe = 1 : 6 : 28.

4 H	= 4	=	H^2O	2,13
0,25 K	9,75		K^2O	0,70
0,75 Na	17,25		Na^2O	1,38
0,143 Mn	7,865		MnO	0,60
0,857 Mg	20,568		MgO	2,03
4 Fe	224		FeO	17,01
5 Al	273		AlO^3	30,33
5 B	55		B^2O^3	10,34
10 Si	280		SiO^2	35,48
50 O	800			100.
	1691,433.			

No. 21 (17).

Schwarzer Turmalin von Andreasberg.

Nach einem neueren Versueh ist der Glühverlust = 2,70 Proc., der Fluorgehalt = 0,85 Proc.

$$2,70 - 1,16\ SiFl^4 = 1,54\ H^2O.$$

A. Mitscherlich bestimmte 17,14 und 17,29 FeO. Meine Versuche geben im Mittel 19,33 FeO^3 = 17,40 FeO.

A. Stromeyer hat vor längerer Zeit aus diesem T. 8,47 — 8,83 B^2O^3 erhalten.

Seine Zusammensetzung ist:

				At.	
H^2O =	1,54	= H	0,17		
K^2O	0,58	K	0,48	1,2	5,6
Na^2O	1,36	Na	1,01	4,4	
CaO	0,72	Ca	0,51	1,3	27,8
MgO	0,78	Mg	0,47	2,0	
MnO	0,11	Mn	0,08	0,1	
FeO	17,40	Fe	13,68	24,4	
AlO^3	30,34	Al	16,14		29,6
(B^2O^3)	11,11	B	3,50		32
SiO^2	36,06	Si	15,83		60
	100.				

Also:

		angenommen
Al : Si =	1 : 2,03	1 : 2
B : Al =	1,08 : 1	1 : 1
$\overset{\prime\prime}{R}$: Al =	1 : 1,06	1 : 1
$\overset{\prime}{R}$: $\overset{\prime\prime}{R}$ =	1 : 4,96	1 : 5.

Der T. von Andreasberg ist also

$$\overset{\prime}{R}\overset{\prime\prime}{R}\,Al\,B\,Si^2O^{10} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na, K) \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{R}{}^5 Al^5 B^5 Si^{10} O^{50}$$

K : Na = 1 : 4 Ca : Mg : Fe = 2 : 3 : 35.

4	H =	4 =	H^2O	2,11
0,2	K	7,8	K^2O	0,55
0,8	Na	18,4	Na^2O	1,46
0,25	Ca	10	CaO	0,82
0,375	Mg	9	MgO	0,88
4,375	Fe	245	FeO	18,51
5	Al	273	AlO^3	30,14
5	B	55	B^2O^3	10,28
10	Si	280	SiO^2	35,25
50	O	800		100.
		1702,2.		

Die Turmaline No. 1 bis 21 charakterisiren sich durch das Verhältnifs der zweiwerthigen Elemente (Mg, Fe) zum sechswerthigen Aluminium, welches das von 1 : 1 ist. Die ihnen allen zugeschriebene Formel

$$\acute{R}\,\ddot{R}\,Al\,\dot{B}\,Si^2\,\acute{O}^{10}$$

bedingt aber auch dasselbe Verhältnifs zwischen den ein- und zweiwerthigen, $\acute{R} : \ddot{R} = 1 : 1$. Das erstere ist in den Analysen mit voller Sicherheit zu erkennen. Gilt gleiches aber auch für das letztere?

Zur Beurtheilung dieser Frage mufs man sich daran erinnern, dafs die einwerthigen Elemente der Turmalinmischung einerseits aus den Alkalimetallen Na und K, andererseits aus dem H des chemisch gebundenen Wassers bestehen, und ich darf behaupten, dafs ihre Bestimmung kaum jemals genau ausfallen kann. Man wird diefs für Kali- und Natronmengen, die kaum 2 Proc. betragen, ohne weiteres zugeben, noch mehr aber für das Wasser, dessen Menge auf dem immer ermittelten Glühverlust und dem nicht immer bestimmten Fluor beruht. Welchen Werth haben solche Fluorbestimmungen, und was beweist, dafs der Glühverlust, als aus H^2O und $SiFl^4$ hervorgehend, alles Fluor in sich schliefst? Da das Fluor im T. doch ursprünglich nicht einzig und allein an Si gebunden ist, so mag der Vorgang beim Glühen viel verwickelter seyn, in keinem Fall giebt es ein Mittel, die Menge des Wassers genau zu bestimmen. Unter diesen Umständen halte ich es schon für genügend, dafs die Hälfte der Analysen das Atomverhältnifs $H + \acute{R} : \ddot{R}$ evident $= 1 : 1$ giebt (No. 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 13, 15, 17, 18), mehre ihm nahe kommen und nur wenige entschieden abweichen, wie z. B.

No. 6 = 1,45 : 1
12 = 1 : 1,6
14 = 1 : 1,4
20 = 1 : 1,67.

Und dabei ist immer vorausgesetzt, dafs die Bestimmung von Ca, Mg, Fe, Mn genau sey.

Fehlen uns die Mittel, das Verhältnifs zwischen dem Wasserstoff und den Alkalimetallen genau zu bestimmen, so müssen die Analysen doch mehr Aufschlufs geben über dasjenige, welches zwischen letzteren und den zweiwerthigen Elementen (Ca, Mg, Mn, Fe) obwaltet. Hier können nur mangelhafte Methoden und Arbeiten irre führen. Im Folgenden sind die gefundenen Verhältnisse zusammengestellt.

	(Na, K) : $\overset{''}{R}$
No. 17	1 : 3,25
6	1 : 3,37
16	1 : 3,7
2	1 : 3,9
4	1 : 4,0
8	1 : 4,3
3	1 : 4,5
18	1 : 4,6
19	1 : 4,7
7	1 : 4,8
21	1 : 4,96
11	1 : 5,2
9 u. 15	1 : 5,3
13	1 : 5,6
14	1 : 5,7
10	1 : 5,8
20	1 : 6,3
5	1 : 6,4
12	1 : 7,7.

Aus dieser Reihe folgt wenigstens mit Gewifsheit, dafs $\overset{'}{R} : \overset{''}{R}$ bei diesen T. variirt; wenn ich aber in den speciellen Formeln der einzelnen T. nur die Verhältnisse

1 : 4 1 : 5 1 : 6

und demgemäfs

H : (Na, K) = 3 : 1 4 : 1 5 : 1

angenommen habe, so will ich doch gern zugeben, dafs solche Annahmen in manchen Fällen willkürlich erscheinen, und dafs zwischen H und den Alkalimetallen als gleichwerthigen Elementen vielfache Wechsel stattfinden können.

No. 22. (18.)

Schwarzer Turmalin von Saar.

Neue Bestimmungen wurden gemacht von Fluor, Borsäure, Eisen, Mangan, Magnesia, Kieselsäure und Thonerde, von denen die letzte durch Zufall verloren ging.

Fluor	0,41	
Kieselsäure	35,74	
Borsäure	11,64	
Eisenoxyd	14,15	= Fe O 12,73
Manganoxydul	0,28	
Magnesia	1,48	

Das Boraxglas war gelbgrün; es wurden 14,8 Fe O gefunden, was wenigstens beweist, dafs kein Eisenoxyd vorhanden ist.

Die früheren Resultate hinsichtlich dieser Bestandtheile waren:

	a	*b.*	*c.*
Kieselsäure	36,82	35,78	
Thonerde	36,02	35,70	34,67
Eisenoxydul / Manganoxydul	13,31	14,06	13,41
Magnesia		1,55	1,52

$$0{,}41\,Fl = 0{,}56\,Si\,Fl^4$$
$$1{,}82 - 0{,}56 = 1{,}26\,H^2O.$$

	Mittel:				At.	
H^2O	1,26	=	H	0,14	14	
K^2O	0,09		K	0,08	0,2	3,4
Na^2O	0,98		Na	0,73	3,2	
MgO	1,52		Mg	0,93	3,9	
MnO	0,28		Mn	0,22	0,4	22,6
FeO	13,17		Fe	10,24	18,3	
AlO^3	35,46		Al	18,86	34,5	
B^2O^3	11,64		B	3,66	36	
SiO^2	36,11		Si	16,85	60,2	
	100,51.					

Das Atomverhältnifs Al : Si ist hier = 1 : 1,745.

nach *a* ist es = 1 : 1,75

» *b* » = 1 : 1,70

Der kleinste Al-Gehalt (*c*) und der gröfste Si-Gehalt (*a*) geben es

= 1 : 1,8.

Ferner ist

$$B : Al = 1 : 0{,}96 = 1{,}04 : 1$$

$$\overset{''}{R} : Al = 1 : 1{,}5$$

$$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 6{,}6$$

Im Vergleich zu allen anderen Eisen-Turmalinen finden sich hier so geringe Mengen K und Na, und ein so hoher Thonerdegehalt, dafs sie Zweifel an der Richtigkeit erwecken. Bei Mangel an Material liefsen sich dieselben faktisch nicht heben, wir gestatten uns deshalb eine kleine Correction und nehmen an:

$$Al : Si = 1 : 2$$

$$B : Al = 1 : 1$$

$$\overset{''}{R} : Al = 1 : 1{,}5$$

$$\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 2.$$

Dann mufs $H : \overset{'}{R} = 4 : 1$ seyn und die Formel

$$\overset{'}{R}{}^5 \overset{''}{R}{}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na,\ K) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}{}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30} = 6\,\overset{'}{R}{}^6 Si\,O^5$$

Berechnung:

K : Na = 1 : 16 Mg : Fe (Mn) = 1 : 5.

4 H	= 4	=	H^2O	3,68
0,06 K	= 2,34		K^2O	0,29
0,94 Na	= 21,62		Na^2O	3,00
0,33 Mg	= 8		MgO	1,37
1,66 Fe	= 93,33		FeO	12,32
3 Al	= 163,8		AlO^3	31,60
3 B	= 33		B^2O^3	10,78
6 Si	= 168		SiO^2	36,96
30 O	= 480			100
	974,09.			

No. 23. (21.)

Blauer (blauschwarzer) Turmalin von Sarapulsk bei Mursinsk.

Fluorbestimmung. Die Menge des Fluors ist = 0,80 Proc.

Glühverlust. Ein neuer Versuch in Platinfolie ergab 2,91 Proc. Das grobe Pulver war stark gesintert und hatte seine blaugraue Farbe mit einer grauen vertauscht. Einzelne Partikel erschienen fast weifs.

Da $0{,}8\,Fl = 1{,}1\,SiFl^4$, so sind $2{,}91 - 1{,}1 = 1{,}81\,H^2O$ entwichen.

Bestimmung von Al, Fe, Mn, Mg.

	a. im ungeglühten Min.		b. im geglühten Min.		Mittel
AlO^3	30,46		32,60		31,53
FeO^3	11,47 = FeO	10,32	11,43 = FeO	10,29	10,30
MnO	2,60		2,77		2,68
MgO	1,09		1,03		1,06.

Eisenbestimmung. A. Mitscherlich hatte 7,54 bis 7,65 Proc. FeO gefunden. Danach könnten 2,95 FeO^3 vorhanden seyn.

Zwei Boraxproben (braungelbes Glas) ergaben 12,5 und 11,7 Proc. FeO und hiernach glaube ich, dafs Eisenoxyd nicht oder in nur sehr geringer Menge vorhanden seyn kann.

Die Alkalibestimmung ist nicht wiederholt, aber es mufs bemerkt werden, dafs das Natron etwas Lithion einschliefst.

Die hauptsächliche Differenz fällt der *Thonerde* zur Last, die früher im Mittel zu 36,17 Proc. direct bestimmt wurde. Auch jetzt wurden nahe kommende Gröfsen, nämlich

in *a* 34,46 in *b* 35,31

erhalten.

Nachstehend die procentische Zusammensetzung des Ammoniakniederschlags beider Analysen, wobei die AlO^3 nach dem Glühen nochmals ausgewaschen war.

	a.	b.
SiO^2	1,59	
MgO	1,83	2,06
Mn^3O^4	6,13	6,45
FeO_3	25,18	24,50
AlO^3	69,84 [1])	73,07
	104,57	106,08.

Hiernach darf für den T. von Sarapulsk folgende Zusammensetzung angenommen werden:

					At.	
H^2O	1,81	=	H	0,20	20	
K^2O	0,33		K	0,28	0,7	8,7
Na^2O(Li)	2,37		Na	1,76	8,0	
MgO	1,06		Mg	0,63	2,6	
MnO	2,68		Mn	2,08	3,8	20,7
FeO	10,30		Fe	8,01	14,3	
AlO^3	31,53		Al	16,77		30,8
(B^2O^3)	11,62		B	3,31		30
SiO^2	38,30		Si	17,90		64
	100.					

Es sind also die At. von

		angenommen
Al : Si	= 1 : 2,08	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1,54	1 : 1,5
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 2,4	1 : 2

Ein Drittelsilikat erheischt dann

$\overset{'}{R} : H = 1 : 4.$

Formel des vorigen.

1) Abermals aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt = 69,0.

K : Na = 1 : 11. Mg : Mn : Fe = 2 : 3 : 11.

4 H	= 4	=	H^2O	3,68
$\frac{1}{12}$ K	3,25		K^2O	0,40
$\frac{11}{12}$ Na	21,08		Na^2O	2,90
$\frac{1}{4}$ Mg	6		MgO	1,03
$\frac{3}{8}$ Mn	20,62		MnO	2,73
$\frac{11}{8}$ Fe	77		FeO	10,14
3 Al	163,8		AlO^3	31,51
3 B	33		B^2O^3	10,75
6 Si	168		SiO^2	36,86
30 O	480			100.
	976,75.			

No. 24.

Blauer Turmalin von Goshen, Massachusets.

Bruchstück eines gröfseren Krystalls; die Masse scheinbar sehr rein, an dünnen Kanten blau durchscheinend. Pulver graublau.

V.-G. = 3,203.

Durch starkes Glühen sintert er sehr zusammen, wird dunkelbraun und verliert 3,33 Proc. Durch längeres Erhitzen tritt wieder eine Gewichtszunahme ein, wohl in Folge der Oxydation von Eisenoxydul; der Verlust betrug dann nur 2,98 Proc.

Analysen: 1, 2 und 3 mit kohlensaurem Natron; 4. des geglühten mit Fluorwasserstoffsäure, auf ungeglühten berechnet; 5. Bestimmung des Eisenoxyduls im Boraxglas.

	1.	2.	3.	4.	5.
Borsäure		10,65			
Kieselsäure	36,13	36,13	36,40		
Thonerde	33,60	32,87	33,57		FeO
Eisenoxyd	13,09	13,38			13,87
Manganoxydul	1,20	1,40	1,15		14,02
Magnesia	0,51	0,70	0,68		
Lithion				0,84	
Natron				1,75	
Kali				0,40	
Fluor			0,82		

Besteht der Glühverlust aus Wasser und Fluorkiesel, so sind 0,82 Fl = 1,12 Si Fl^4 und es bleiben für Wasser 3,33 — 1,12 = 2,21 Proc. Das Mittel ist dann

					At.	
Wasser	2,21	=	H	0,245	24,5	
Kali	0,40		K	0,332	0,85	12,1
Natron	1,75		Na	1,3	5,65	
Lithion	0,84		Li	0,392	5,6	
Magnesia	0,63		Mg	0,38	1,6	20,0
Manganoxydul	1,25		Mn	0,97	1,8	
Eisenoxydul	11,95		Fe	9,29	16,6	
Thonerde	33,35		Al	17,74	32,5	
Borsäure	10,65		B	3,35	30,5	
Kieselsäure	36,22		Si	16,90	60,4	
	99,25					

Hier ist das Atomverhältnifs

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,84	= 1 : 2
B : Al	= 1 : 1,07	1 : 1
$\overset{''}{R}$: Si	= 1 : 3,0	1 : 3
$\overset{''}{R}$: Al	= 1 : 1,6	1 : 1,5
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$	= 1 : 1,67	1 : 2.

$$\overset{'}{R}^5 \overset{''}{R}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30} =$$

$$\left.\begin{matrix} H^4 \\ (Na, Li) \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30}$$

K : Na : Li = 1 : 7 : 7; Mg : Mn : Fe = 1 : 1 : 10.

4 H	= 4,0	=	H^2O	3,50
$\frac{1}{15}$ K	2,6		K^2O	0,32
$\frac{7}{15}$ Na	10,7		Na^2O	1,49
$\frac{7}{15}$ Li	3,3		Li^2O	0,72
$\frac{1}{6}$ Mg	4		Mg O	0,68
$\frac{1}{6}$ Mn	9,2		Mn O	1,22
$\frac{5}{3}$ Fe	93,3		Fe O	12,35
3 Al	163,8		Al^2O^3	31,67
3 B	33		B^2O^3	11,01
6 Si	168		SiO^2	37,04
30 O	480			100.
	971,9.			

No. 25.

Schwarzer Turmalin (Eisen-Turmalin) von S. Pietro auf Elba.

Dünne glänzende Prismen, in feinen Splittern theils grünlich, theils bräunlich durchscheinend. Geben ein graues Pulver.

Glühverlust = 2,54 Proc.
Fluor = 0,47 Proc. = 0,64 $SiFl^4$.

a) Analyse mit kohlensaurem Natron; *b*) mit Fluorwasserstoffsäure.

	a	*b*
SiO^2	37,14	
AlO^3	34,00	34,30
FeO	10,52	
MnO	2,00	1,75
MgO	1,72	1,64
Li^2O		0,32
Na^2O		2,30
K^2O		0,75

Hieraus folgt:

					At.
H^2O	1,90	= H	0,21		
K^2O	0,75	K	0,62	1,6	
Na^2O	2,30	Na	1,70	7,4	11
Li^2O	0,32	Li	0,15	2,0	
MgO	1,68	Mg	1,01	4,2	
MnO	1,87	Mn	1,45	2,6	21,4
FeO	10,52	Fe	8,18	14,6	
AlO^3	34,15	Al	18,17		33
(B^2O^3)	9,37	B	2,95		27
SiO^2	37,14	Si	17,33		62
	100.				

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,87	1 : 2
B : Al	= 1 : 1,2	1 : 1
$\overset{\prime\prime}{R}$: Al	= 1 : 1,5	1 : 1,5
$\overset{\prime}{R}$: $\overset{\prime\prime}{R}$	= 1 : 1,95	1 : 2.

Formel des vorigen.

K : Na : Li = 1 : 4 : 1   Mg : Mn : Fe = 3 : 2 : 11

4 H	= 4	= H^2O	3,70
$\frac{1}{6}$ K	6,5	K^2O	0,80
$\frac{2}{3}$ Na	15,33	Na^2O	2,12
$\frac{1}{6}$ Li	1,16	Li^2O	0,26
$\frac{3}{8}$ Mg	9	Mg O	1,55
$\frac{1}{4}$ Mn	13,75	Mn O	1,83
$\frac{11}{8}$ Fe	77	Fe O	10,19
3 Al	163,8	AlO^3	31,68
3 B	33	B^2O^3	10,81
6 Si	168	SiO^2	37,06
30 O	480		100.
	971,54		

No. 25 *a.*

Dunkler Turmalin (Magnesia-Eisen-Turmalin) von Elba.

Lose Krystallbruchstücke, dicke Prismen, zum Theil grün oder braun durchscheinend, im Ganzen den früher (No. 22) analysirten ähnlich.

Glühverlust = 3,34 Proc.
Fluor = 0,98 Proc. = 1,34 $SiFl^4$
Fe O im Boraxglas = 6,5 Proc.

Unter Annahme des früher gefundenen Alkaligehalts ist die Zusammensetzung:

						At.
	H^2O	2,00	= H	0,22		
	K^2O	0,38	K	0,31	0,8	7,4
(Li)	Na^2O	2,04	Na	1,51	6,6	
	Ca O	0,30	Ca	0,21	0,5	23,8
	Mg O	4,30	Mg	2,58	10,8	
	Mn O	3,59	Mn	2,78	5,0	
	Fe O	5,43	Fe	4,22	7,5	
	AlO^3	33,19	Al	17,66		32,3
	(B^2O^3)	10,53	B	3,31		30
	SiO^2	38,24	Si	17,18		61,3
		100.				

$$\mathrm{Al : Si = 1 : 1{,}9}$$
$$\mathrm{B : Al = 1 : 1{,}1}$$
$$\mathrm{\overset{''}{R} : Al = 1 : 1{,}36}$$
$$\mathrm{\overset{'}{R} : \overset{''}{R} = 1 : 3{,}2.}$$

Die Analyse stimmt nicht mit der einer anderen Abänderung überein. Die geglühte Masse zeigte deutlich, dafs die Substanz zum Theil Magnesia-Eisen-Turmalin war, denn dieser war zu einer schwarzen Masse geschmolzen oder gesintert. Dazwischen aber befanden sich zahlreiche weifse Parthien, wie sie der hellgrüne Turmalin von Elba liefert.

Die Turmaline No. 22 bis 25, sämmtlich Eisen-Turmaline, unterscheiden sich von den vorhergehenden durch das Atomverhältnifs

$$\mathrm{\overset{''}{R} : Al = 2 : 3,}$$

welches sich auch dann noch deutlich ergeben würde, wenn der Thonerdegehalt hie und da etwas zu hoch ausgefallen seyn sollte. Da Al : Si auch hier = 1 : 2 ist, so mufs $\overset{''}{R}$: Si = 1 : 3 und nicht wie früher = 1 : 2 seyn, was sämmtliche Analysen zweifellos darthun.

Als Drittelsilikate müssen diese vier Abänderungen durch

$$\mathrm{\overset{'}{R}^5\, \overset{''}{R}^2\, Al^3\, B^3\, Si^6\, O^{30}}$$

bezeichnet werden, d. h. es mufs (H, K, Na, Li) : $\overset{''}{R}$ = 5 : 2 seyn. In den Analysen fehlt es nun immer an den einwerthigen Elementen, höchstens stellt sich das Verhältnifs 2 : 1 heraus. Dieser Umstand darf aber, wie ich glaube, nicht hindern, diese vier Turmaline gleich allen anderen als Drittelsilikate zu betrachten, wenn man dabei berücksichtigt, dafs sowohl die Angriffe, welchen ein Silikat auf seiner Lagerstätte ausgesetzt ist, als auch die Analyse einen Verlust an den einwerthigen Elementen zur Folge haben.

No. 26. (23.)

Grüner Turmalin von Elba.

Nur eine Kieselsäurebestimmung bei Gelegenheit der früheren Untersuchung, überhaupt die genaue Feststellung des Atomverhältnisses der Hauptbestandtheile machte neue Versuche nöthig. Hierbei wurde das Fluor direkt = 0,50 Proc. bestimmt. Ferner ergaben zwei Versuche mit dem fast farblosen Boraxglas 1,86 und 1,66 Proc. Fe O. Kalk fand sich gar nicht, dagegen $2\frac{1}{3}$ Proc. mehr Thonerde, so dafs es scheint, als sey in den älteren Analysen der Rest derselben beim Fe, Mn, Mg geblieben und auch der Kalkniederschlag nichts als Thonerde gewesen.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Kieselsäure	37,74	
Thonerde	41,89	
Eisenoxyd	1,65	= Fe O 1,385
Manganoxydul	2,51	
Magnesia	0,41	

Wenn 0,5 Fluor = 0,68 $SiFl^4$, und der Glühverlust dieses T. = 3,28 Proc., so sind 3,28 — 0,68 = 2,6 H^2O vorhanden.

Setzen wir die Alkalien der früheren Analyse in die neue, so erhalten wir:

						At.
H^2O	2,60	=	H	0,29		29
K^2O	0,34		K	0,28	0,7	
Na^2O	2,40		Na	1,78	7,7	13,3
Li^2O	0,74		Li	0,345	4,9	
MgO	0,41		Mg	0,246	1,0	
FeO	1,38		Fe	1,07	1,9	6,4
MnO	2,51		Mn	1,945	3,5	
AlO^3	41,89		Al	22,28		40,8
(B^2O^3)	9,99		B	3,14		28,5
SiO^2	37,74		Si	17,61		63
	100.					

Hier ist:

	angenommen
Al : Si = 1 : 1,5	1 : 1,5
B : Al = 1 : 1,4	1 : 1,5
$\overset{''}{R}$: Al = 1 : 6,5	1 : 6
$\overset{''}{R}$: $\overset{'}{R}$ = 1 : 2,08	1 : 2

Bei Annahme eines Drittelsilikats mufs H : $\overset{'}{R}$ = 1 : 1 seyn.

Hieraus folgt für diesen T. die Formel

$$\overset{'}{R}^4 \overset{''}{R} Al^6 B^4 Si^9 O^{45} = 9 \overset{'}{R}^6 Si O^5$$

oder speciell:

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ (Na, Li)^2 \end{matrix}\right\} \overset{''}{R} Al^6 B^4 Si^9 O^{45}.$$

Berechnung.

K : Na : Li = 1 : 10 : 7. Mg : Fe : Mn = 2 : 4 : 7.

2 H	= 2	=	H^2O	1,26
0,11 K	4,3		K^2O	0,36
1,12 Na	25,76		Na^2O	2,42
0,77 Li	5,4		Li O	0,80
0,15 Mg	3,6		Mg O	0,43
0,31 Fe	17,36		Fe O	1,56
0,54 Mn	29,7		Mn O	2,67
6 Al	327,6		$Al O^3$	43,00
4 B	44		B^2O^3	9,78
9 Si	252		$Si O^2$	37,72
45 O	720			100.
	1431,72.			

No. 27. (29.)

Rother Turmalin von Schaitansk.

Der Glühverlust = 3,45 liegt sehr nahe dem des rothen Turmalins von Elba. Unter Annahme von 0,7 Proc. Fluor = 0,96 Si Fl^4 kommen 3,45 — 0,96 = 2,49 H^2O in Rechnung.

					At.	
H^2O	2,49	=	H	0,27	27	
K^2O	0,21		K	0,17	0,4	
Na^2O	1,53		Na	1,135	5,0	8,6
Li^2O	0,48		Li	0,224	3,2	
CaO	0,62		Ca	0,44	1,0	
MgO	1,62		Mg	0,74	3,0	6,0
MnO	1,53		Mn	1,19	2,0	
AlO^3	43,97		Al	23,39		42,9
(B^2O^3)	9,29		B	2,92		26,6
SiO^2	38,26		Si	17,86		63,8
	100.					

Hier ist:

		angenommen
Al : Si = 1	: 1,49	1 : 1,5
B : Al = 1	: 1,6	1 : 1,5
$\overset{\prime}{R} : \overset{\prime\prime}{R}$ = 1,4 : 1		1,33 : 1

$\overset{\prime\prime}{R} = 2\overset{\prime}{R}$ gesetzt,

$\overset{\prime\prime}{R}$: Al = 1	: 2,08	1 : 2.

Dann mufs H : R = 1 : 1 seyn.

Formel:

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ (Na, Li, K) \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{R}\, Al^6\, B^4\, Si^9\, O^{45}$$

K : Na : Li = 1 : 12 : 8 — Ca : Mg : Mn = 1 : 3 : 2.

3H	= 3	=	H^2O	1,93
$\frac{1}{21}$K	1,86		K^2O	0,16
$\frac{4}{7}$Na	13,14		Na^2O	1,26
$\frac{8}{21}$Li	2,67		Li^2O	0,41
$\frac{1}{6}$Ca	6,66		CaO	0,66
$\frac{1}{2}$Mg	12		MgO	1,43
$\frac{1}{3}$Mn	18,33		MnO	1,69
6Al	327,6		AlO^3	43,93
4B	44		B^2O^3	10,00
9Si	252		SiO^2	38,53
45O	720			100.
	1401,26.			

No. 28. (23.)

Rother Turmalin von Paris in Maine.

In dieser Abänderung wurden neu bestimmt: 1) das Fluor; 2) die Borsäure; 3) die übrigen Bestandtheile mit Ausnahme der Alkalien.

Aus den gefundenen 1,18 Proc. Fluor (aus einem $Ca\,Fl^2$ berechnet, dessen Ca besonders ermittelt wurde) berechnen sich 1,61 $Si\,Fl^4$, und folglich 3,61 — 1,61 = 2,00 H^2O.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Fluor	1,18
Wasser	2,00
Kieselsäure	37,27
Borsäure	9,975
Thonerde	41,58
Manganoxydul	1,94
Magnesia	0,39
Kalk	0,45.

Fügt man das Mittel der früheren Si-, Al- und Alkalibestimmungen hinzu, so enthält dieser Turmalin:

					At.
H^2O	2,00	= H	0,22		22
K^2O	0,68	K	0,565	1,4	
Na^2O	2,60	Na	1,93	8,4	17,6
Li^2O	1,17	Li	0,546	7,8	
$Ca\,O$	0,45	Ca	0,32	0,8	
$Mg\,O$	0,39	Mg	0,23	1,0	4,5
$Mn\,O$	1,94	Mn	1,50	2,7	
$Al\,O^3$	42,63	Al	22,68		41,5
(B^2O^3)	9,975	B	3,135		28,5
$Si\,O^2$	38,19	Si	17,82		63,7
	100,02.				

Hier ist:

	angenommen
Al : Si = 1 : 1,53	1 : 1,5
B : Al = 1 : 1,46	1 : 1,5
$\overset{''}{R} : \overset{'}{R}$ = 1 : 4	1 : 4

Formel:

$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ (K, Na, Li)^4 \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}\, Al^{12}\, B^8\, Si^{18}\, O^{90}.$$

Berechnung:

K : Na : Li = 1 : 6 : 6 — Ca : Mg : Mn = 1 : 1 : 3.

6	H =	6,0	=	H^2O	1,92
0,3	K	11,7		K^2O	0,50
1,85	Na	42,55		Na^2O	2,04
1,85	Li	12,95		Li^2O	1,00
0,2	Ca	8		Ca O	0,40
0,2	Mg	4,8		Mg O	0,28
0,6	Mn	33,0		Mn O	1,52
12	Al	655,2		AlO^3	43,86
8	B	88		B^2O^3	10,00
18	Si	504		SiO^2	38,48
90	O	1440			100.
		2806,2.			

No. 29. (30.)

Rother Turmalin von Rozena.

Da dieser T. wahrscheinlich schon eine anfangende Veränderung in Lepidolith erfahren hat, so mag eine Discussion der früheren Resultate genügen.

Er verlor beim Glühen im Mittel 3,76 und gab 1,19 Proc. Fluor, so dafs 2,57 H^2O in Rechnung kommen und die Zusammensetzung ist:

					At.	
H^2O	2,57	=	H	0,28		
K^2O	2,17		K	1,80	4,6	
Na^2O	1,37		Na	1,02	4,4	11,7
Li^2O	0,41		Li	0,19	2,7	
Mg O	0,61		Mg	0,36	1,5	2,9
Mn O	0,95		Mn	0,73	1,4	
AlO^3	41,83		Al	22,25		41
(B^2O^3)	8,93		B	2,80		26
SiO^2	41,16		Si	19,21		68
	100.					

Hier ist

		angenommen
Al : Si =	1 : 1,66	1 : 1,5
B : Al =	1 : 1,58	1 : 1,5
$\overset{''}{R}$: Al =	1 : 14	1 : 12
$\overset{'}{R}$: $\overset{''}{R}$ =	4 : 1	4 : 1.

Wenn man diese Verhältnisse annimmt, so ist der T. von Rozena

$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ (K, Na, Li)^4 \end{matrix}\right\} \overset{''}{R}\, Al^{12}\, B^9\, Si^{18}\, O^{90}$$

K : Na : Li = 3 : 3 : 2

Mg : Mn : = 1 : 1.

6	H	=	6	=	H^2O 1,91
1,5	K		58,5		K^2O 2,49
1,5	Na		34,5		Na^2O 1,64
	Li		7		Li O 0,53
0,5	Mg		12		Mg O 0,71
0,5	Mn		27,5		Mn O 1,25
12	Al		655,2		$Al O^3$ 43,46
8	B		88		B^2O^3 9,88
18	Si		504		$Si O^2$ 38,13
90	O		1440		100.
			2832,7.		

No. 30 (27).

Farbloser (röthlicher) Turmalin von Elba.

a. Bestimmung von Fl, Si, Al, Mg, Mn.

4,027 = 0,058 $Ca Fl^2$ = Fl 0,02826
1,548 $Si O^2$
1,756 $Al O^3$
0,04 $Mn^3 O^4$
0,0079 Mg O.

b. Bestimmung des B.

3,23 = 1,107 $K B Fl^4$ = 0,307414 $B^2 O^3$.

In 100:

		Mittel der früheren Versuche	Mittel beider
Fl	0,70		
$Si O^2$	38,44	39,27	38,85
$B^2 O^3$	9,52	7,87	
$Al O^3$	43,68	44,41	44,05
Mn O	0,92	0,58	
Mg O	0,20	0,78	
		$Li^2 O$ 1,22	
		$Na^2 O$ 2,00	
		$K^2 O$ 1,30.	

Der Glühverlust war = 3,37 Proc. Da 0,7 Fl = 0,96 $Si Fl^4$, so bleiben für $H^2 O$ 2,41, und die Zusammensetzung ist:

					At.	
$H^2 O$	2,41	=	H	0,268	26,8	
$K^2 O$	1,30		K	1,08	2,8	17,4
$Na^2 O$	2,00		Na	1,48	6,5	
$Li^2 O$	1,22		Li	0,57	8,1	
Mg O	0,20		Mg	0,12	0,5	1,8
Mn O	0,92		Mn	0,71	1,3	
$Al O^3$	44,05		Al	23,43		42,9
($B^2 O^3$)	9,52		B	2,99		27,2
$Si O^2$	38,85		Si	18,13		64,8
	100,47.					

Also

	angenommen
Al : Si = 1 : 1,51	1 : 1,5
B : Al = 1 : 1,57	1 : 1,5
$\overset{\prime}{R}$[1]) : Al = 1 : 2,04	1 : 2
$\overset{\prime}{R}$: Si = 1 : 3,09	1 : 3
$\overset{\prime}{R}$: H = 1 : 1,28	1 : 1.

Formel:

$$\left.\begin{matrix} H^8 \\ (Li, Na, K)^3 \end{matrix}\right\} Al^6 B^4 Si^9 O^{46}$$

1) Einschliefslich $\overset{\prime\prime}{R} = 2\overset{\prime}{R}$.

Nach der Analyse ist:

$$K : Na : Li = 1 : 2 : 3$$

$$\overset{''}{R} : \overset{'}{R} = 1 : 10$$

$$Mg : Mn = 1 : 2.$$

3 H	= 3	= H^2O	1,92
$\frac{5}{12}$ K	16,25	K^2O	1,40
$\frac{5}{6}$ Na	19,166	Na^2O	1,84
$\frac{5}{4}$ Li	8,75	Li^2O	1,34
$\frac{1}{12}$ Mg	2	Mg O	0,24
$\frac{1}{6}$ Mn	9,166	Mn O	0,84
6 Al	327,6	$\overline{Al}O^3$	43,92
4 B	44	B^2O^3	9,98
9 Si	252	SiO^2	38,52
45 O	720		100.
	1401,932.		

Die Rechnung stimmt, wie man sieht, mit den Analysen sehr gut überein. Wenn letztere durch ein Mehr von 0,5 Proc. chemisch gebundenen Wassers abweichen, so mufs man bedenken, dafs dessen Menge unter der Voraussetzung gefunden ist, dafs beim Glühen aufserdem nur Fluorkiesel entweicht.

Das Atomverhältnifs B : Si = 4 : 9 möchte man vielleicht einfacher, = 1 : 2 erwarten. Hierzu ist aber zu bemerken, dafs dies Verhältnifs auf 38,5 SiO^2 11,2 B^2O^3 bedingt. Nun hat die ältere Borsäurebestimmung allerdings nur 7,06 Proc. ergeben, die Wiederholung aber nach einer bessern Methode, wobei $2\frac{1}{2}$ Proc. mehr erhalten wurden, zeigt, wie gegründet die Zweifel waren, welche ich schon damals gegen die directe Borbestimmung äufserte [1]).

Die Turmaline No. 26 bis 30 bilden *die zweite Abtheilung* der Gruppe, in welcher $\overline{Al}$: Si = 2 : 3 ist. Die Analysen stellen diese Proportion mit grofser Schärfe fest (wobei der T. von Rozena natürlich nicht in Anschlag kommen kann).

1) A. a. O. Bd. 80, S. 466.

Qualitativ weichen diese farblosen, grünlichen, röthlichen oder rothen durchsichtigen T. dadurch von den übrigen ab, dafs sie *eisenfrei* und wesentlich lithionhaltig [1]) sind. Blos der grünliche Turmalin von Elba enthält 1 Proc. Eisen.

Ganz besonders aber zeichnet sich diese Abtheilung durch das Zurücktreten der zweiwerthigen Elemente aus. In der ersten Abtheilung fand das Umgekehrte statt, auf 1 At. der Alkalimetalle kamen 2 bis 6 At. der $\overset{''}{R}$, während wir hier haben:

		(K, Na, Li)	:	$\overset{''}{R}$
in No. 27	=	1,4	:	1
26	=	2	:	1
28. 29	=	4	:	1
30	=	9,7	:	1.

Man könnte sie deshalb *Alkali-Turmaline* nennen.

Wo die Borsäure direct bestimmt wurde (in No. 28 und 30), ergiebt sich B : Al = 2 : 3, und dasselbe Verhältnifs folgt auch für die übrigen, wo jene aus der Differenz ermittelt wurde.

Verwandelt man die stets kleine Menge der zweiwerthigen (Mn, Mg etc.) in ihr Aeq. einwerthiger Elemente, und bezeichnet sie mit $\overset{'}{R}$, so hat man

		$\overset{'}{R}$	:	Al
No. 28	=	1	:	1,5
26	=	1	:	1,6
27. 30	=	1	:	2
29 1	=	1	:	2,3.

In früheren Zeiten würde man diese Differenzen unerklärt gelassen oder den einzelnen Gliedern eine verschiedene Constitution zugeschrieben haben. Setzt man aber voraus, dafs in dem Mineral noch ein $\overset{'}{R}$ enthalten ist, der

1) Li ist auch in vielen T. der ersten Abtheilung enthalten, quantitativ bestimmbar aber nur in No. 24 und 25.

Wasserstoff, und zieht diesen mit in Rechnung, so erhält man:

$$\begin{array}{rcl} & \acute{R} : Al \\ \text{No. } 26 = & 1,3 : 1 \\ 27 = & 1,1 : 1 \\ 28 = & 1,1 : 1 \\ 29 = & 1,1 : 1 \\ 30 = & 1,1 : 1 \\ \text{Oder } & 1 : 1. \end{array}$$

Es liegt also in dieser Abtheilung ein faktischer Beweis für die Gegenwart des Wasserstoffs in der Turmalinzusammensetzung.

Ist nun

$$Al : Si = 2 : 3$$

$$B : Al = 2 : 3$$

$$\acute{R} : Al = 1 : 1,$$

so ist der allgemeine Ausdruck für die zweite Abtheilung

$$\acute{R}^6\, Al^6\, B^4\, Si^9\, O^{45} = \left\{ \begin{array}{c} \acute{R}^6\, Si\, O^5 \\ 2\, B^2\, Si\, O^5 \\ 6\, Al\, Si\, O^5 \end{array} \right\}$$

Der Typus dieser Abtheilung ist der schöne Turmalin von Elba No. 30, dessen blafs röthliche Krystalle zum Theil ganz farblos sind. Er enthält nur 0,7 Proc. Mn und 0,1 Mg, und stellt wahrscheinlich in seinen ungefärbten Theilen einen reinen Alkali-Turmalin dar.

Noch viel weniger hat sich ein T. gefunden, der frei oder fast frei von einwerthigen Elementen wäre, ein solcher müfste

$$\acute{\acute{R}}^3\, Al^2\, B^2\, Si^4\, O^{20} = \left\{ \begin{array}{c} \acute{\acute{R}}^3\, Si\, O^5 \\ B^2\, Si\, O^5 \\ 2\, Al\, Si\, O^5 \end{array} \right\}$$

seyn.

Die beiden letzten Formeln bezeichnen die Normalglieder der beiden Turmalinabtheilungen.

No. 31. (25.)

Grüner Turmalin aus Brasilien.

Mit dieser durch ihre Farbe, Durchsichtigkeit und Härte ausgezeichneten Abänderung habe ich neuerlich wiederholte Untersuchungen angestellt.

Der Gehalt an *Fluor* wurde dabei = 0,705 Proc. gefunden.

Der *Glühverlust*, früher zu 2,92 Proc. bestimmt, ergab sich bei einer Wiederholung = 3,19 Proc., und das grobe grüne Pulver war in eine stark gesinterte graugrüne Masse verwandelt.

Wenn 0,705 Fl = 0,965 Si Fl⁴ sind, so sind 3,19 — 0,96 = 2,23 H^2O vorhanden.

Zwei Analysen mit kohlensaurem Alkali (*a* und *b*) und eine mit H Fl (*c*) mögen hier den Resultaten der früheren gegenübergestellt werden:

	früher	*a*	*b*	*c*
SiO^2	38,55	38,01	37,55	
AlO^3	37,8 — 39,0	35,60	37,83	38,83
FeO	6,61	5,58	5,56	5,55
MnO	0,73	1,37	1,01	1,42
MgO	0,73	0,96	1,07	
Li^2O	1,20			1,39
Na^2O	2,37			2,05
K^2O	0,37			0,48

Als Mittel folgt:

				At.	
H^2O =	2,23	= H	0,25		
K^2O	0,42	K	0,35	0,9	16,7
Na^2O	2,21	Na	1,64	7,1	
Li^2O	1,30	Li	0,61	8,7	
MgO	0,92	Mg	0,55	2,3	12,0
MnO	1,13	Mn	0,88	1,6	
FeO	5,83 [1])	Fe	4,53	8,1	
AlO^3	37,81 [2])	Al	20,11		36,8
(B^2O^3)	10,09	B	3,17		29
SiO^2	38,06	Si	17,76		63,4
	100.				

1) A. Mitscherlich fand 6,74 Proc.

2) Direct bestimmt.

Der brasilianische T. gehört zu den reinsten, seine Durchsichtigkeit und Härte sind vollkommen. Die wiederholten Analysen dürften gröfsere Fehler ausschliefsen, ihre Berechnung sollte also zu ganz bestimmten Resultaten führen.

Nun finden wir hier das fundamentale Verhältnifs Al : Si weder = 1 : 2 noch = 2 : 3, sondern dazwischen liegend, denn 36,8 : 63,4 ist = 1 : 1,7. Will man dieses Mittel nicht gelten lassen, so folgt aus

d. Minim. d. AlO^3 u. d. Maxim. d. SiO^2 1 : 1,85
d. Maxim. » » Minim. » 1 : 1,65.

Wer aber dennoch zweifelt, ob wir es nicht mit den Verhältnissen 1 : 2 oder 2 : 3 zu thun haben, möge sich die Mühe nehmen, die Rechnung unter dieser Annahme durchzuführen, er wird dann finden, dafs, wenn $Al\,Si^2$ in diesem T. steckte, schon das Minimum der gefundenen Thonerde 41,6 Proc. Kieselsäure, und das Maximum der letzteren nur 32,9 Thonerde erfordern würde, d. h. meine Bestimmungen jedes dieser beiden Körper müfsten um mindestens 3 Proc. zu grofs oder zu klein seyn.

Wenn andererseits $Al^2\,Si^3$ vorhanden wäre, so würde der höchste Thonerdegehalt (39 Proc.) doch nur 34,2 Proc. Kieselsäure bedingen, überhaupt aber letztere weniger betragen als jene, wovon gar nicht die Rede seyn kann.

Ich glaube also überzeugend dargethan zu haben, dafs der T. aus Brasilien weder der ersten noch der zweiten Abtheilung angehört. Aber er vereinigt gleichsam die Charaktere beider in sich. Sein Gehalt an Eisen (Mn, Mg) erinnert an die erste, das Lithion und seine physikalischen Eigenschaften reihen ihn in die zweite ein. Es ist daher der nächstliegende Gedanke, ihn für eine isomorphe Mischung aus beiden zu halten, und es entspricht den gefundenen Werthen ganz gut, wenn man annimmt, die Zusammenlagerung sey im Verhältnifs aequivalenter Mengen erfolgt, d. h.

$$\left.\begin{matrix} 2\,\acute{R}^6\,Al^6\,B^4\,Si^9\,O^{45} \\ 9\,\acute{R}^3\,Al\;\;B\;\;Si^2\,O^{10} \end{matrix}\right\}$$

$$= \acute{R}^{39}\,Al^{21}\,B^{17}\,Si^{36}\,O^{180},$$

dann mufs:

		gefunden
Al : Si = 7 : 12 =	1 : 1,714	1 : 1,72
B : Al =	: 1,235	1 : 1,27.

Mit den Analysen stimmt ferner die Theilung der 39 $\acute{R}$ in $H^{15}\,\acute{R}^{10}\,\ddot{R}^{7}$ sehr gut, weil dann

		gefunden
$\ddot{R}$: Al =	1 : 3	1 : 3,06
$\acute{R}$: $\ddot{R}$ =	1,43 : 1	1,4 : 1
H : $\acute{R}$ =	1,5 : 1	1,5 : 1

so dafs die specielle Formel

$$\left.\begin{matrix} H^{15} \\ (K, Na, Li)^{10} \end{matrix}\right\}\,\ddot{R}^7\,Al^{21}\,B^{17}\,Si^{36}\,O^{180}$$

ist:

Berechnung:

K : Na : Li = 1 : 8 : 9
Mn : Mg : Fe = 2 : 3 : 10.

15 H	=	15	= H^2O	2,35
0,56 K	=	21,67	K^2O	0,45
4,44 Na	=	102,2	Na^2O	2,40
5 Li	=	35	Li^2O	1,30
1,4 Mg	=	33,6	MgO	0,98
0,94 Mn	=	51,3	MnO	1,16
4,66 Fe	=	261,3	FeO	5,85
21 Al	=	1146,6	AlO^3	37,53
17 B	=	187	B^2O^3	10,36
36 Si	=	1008	SiO^2	37,62
180 O	=	2880		100.
		5741,67.		

No. 32. (26.)

Grüner Turmalin von Chesterfield.

Diese Abänderung ist im folgenden vollständig neu untersucht.

1. *Glühverlust* = 3,06 Proc. Das grobe Pulver war eine stark gesinterte grüngraue Masse geworden, in welcher durch die Lupe einige Quarzkörner sich bemerken liefsen.

2. *Fluorbestimmung.* Sie ergab 0,55 Proc., welche, 0,75 $Si Fl^4$ entsprechend, mit Rücksicht auf 3,06 Proc. Glühverlust auf 2,31 $H^2 O$ führen.

3. *Borsäurebestimmung.* Aus dem $K B Fl^4$ folgen 9,73 Proc. $B^2 O^3$.

4. Zwei Analysen, *a*) mit kohlensaurem Alkali und *b*) mit H Fl, deren Resultat ist:

	a.	*b.*	
$Si O^2$	41,84		
$Al O^3$	34,32	35,67	(beide direct bestimmt)
$Fe O^3$	6,33	6,65	
$Mn O$	0,86	0,68	
$Mg O$	1,48	1,85	
$Ca O$	0,27	0,42	
$Li^2 O$		1,24	
$Na^2 O$		2,85	
$K^2 O$		0,30	

Es ist zu bemerken, dafs dieser T. theilweise trübe, weich und in Glimmer verwandelt erscheint, so wie, dafs die Substanz nicht ganz frei von Quarz war. Letzterem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs hier die $Si O^2$ noch mehr beträgt wie in den früheren Versuchen. Seine Farbe, sein V. G., sowie seine Zusammensetzung im Allgemeinen aber lassen keinen Zweifel, dafs die Turmaline von Brasilien und von Chesterfield identisch sind. Die bei jenem, als dem reinen und frischen, gewonnenen Resultate müssen also hier berücksichtigt werden.

Zieht man aus sämmtlichen Versuchen das Mittel, und

fügt die niedrigste Zahl für die SiO^2 hinzu, so erhält man:

						At.
H^2O	2,31	=	H	0,26		
K^2O	0,47		K	0,39	1	13,8
Na^2O	2,47		Na	1,83	8	
Li^2O	0,72		Li	0,336	4,8	
CaO	0,50		Ca	0,36	0,9	14,4
MgO	1,38		Mg	0,83	3,4	
MnO	0,78		Mn	0,60	1,1	
FeO	6,38		Fe	4,96	9	
AlO^3	36,80		Al	19,577		36
B^2O^3	9,73		B	3,06		28
SiO^2	40,09 (38,46)		Si	18,71 (17,95)		67 (64)
	101,63					

Dann ist:

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,8 \ (1,77)$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,28$$

$$\text{B} : \text{Si} = 1 : 2,4$$

$$\overset{\prime\prime}{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 2,5$$

$$\overset{\prime}{\text{R}} : \overset{\prime\prime}{\text{R}} = 1 : 1.$$

Wird das erste Verhältnifs gleich wie beim brasilianischen Turmalin $= 7 : 12 = 1 : 1,714 \ldots$ angenommen, so wie

$$\overset{\prime\prime}{\text{R}} : \text{Al} = 1 : 2,625$$

$$\overset{\prime}{\text{R}} : \overset{\prime\prime}{\text{R}} = 1 : 1$$

so folgt die fast identische Formel [1])

$$\left.\begin{matrix} H^{16} \\ (K\,Na, Li)^8 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{R}{}^8\, Al^{21}\, B^{17}\, Si^{36}\, O^{180},$$

deren Berechnung, wenn

$$\text{K} : \text{Na} : \text{Li} = 1 : 8 : 5$$

$$\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 1 : 3 : 9$$

ist, ergiebt:

1) Ganz reines Material dürfte wohl die vollkommne Gleichheit beider Turmaline ergeben.

15 H	=	15	=	H^2O	2,34
0,57 K	=	22,23		K^2O	0,47
4,57 Na	=	105,11		Na^2O	2,46
2,86 Li	=	20		Li^2O	0,74
0,57 Ca	=	22,8		CaO	0,55
1,71 Mg	=	41		MgO	1,19
0,57 Mn	=	31,35		MnO	0,70
5,15 Fe	=	288,4		FeO	6,43
21 Al	=	1146,6		AlO^3	37,36
17 B	=	187		B^2O^3	10,31
36 Si	=	1008		SiO^2	37,45
180 O	=	2880			100.
		5767,49.			

III. *Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus.*

(Schlufs von S. 457.)

Gegen diesen zweiten Theil der Abhandlung, deren erster auf S. 431 dieses Bandes sich findet, hat Hr. Knoblauch einen besonderen Angriff gerichtet, S. 282 d. B. Er erwähnt darin zunächst, dafs ich früher seine Arbeiten der Akademie mitgetheilt und dafs er mir seine Dissertation dedicirt habe. Weshalb Hr. Knoblauch diefs hervorhebt, weifs ich nicht, vermuthe aber, um den Fehler, den ich nach seiner Ansicht begangen habe, seine Arbeiten nicht zu kennen oder nicht erwähnt zu haben, greller hervortreten zu lassen.

Die Methode, welche Hr. K. als sein fünftes Prüfungsmittel der Wärme bezeichnet, nämlich die Durchstrahlung verschiedener diathermaner Substanzen, kann nicht entscheiden, ob die Wärme einfach ist. Die Einfarbigkeit der von einem Körper ausgestrahlten Wärme kann nur nachgewiesen werden durch Bestimmung des Brechungsexponenten oder dadurch, dafs dieselbe vollkommen absorbirt wird durch eine Substanz, welche alle anderen Wärmearten vollkommen durchläfst; diefs mufs nach dem Kirchhoff'schen Satze die gleichartige Substanz seyn. Aber auch diese wird

nur dann so wirken, wenn die Temperaturverschiedenheit nicht zu grofs ist; sonst ist es wahrscheinlich, dafs die erwärmte Substanz noch andere Wärmearten aussendet als die nicht erwärmte aussendet und absorbirt, so scheint es sich z. B. mit dem Sylvin zu verhalten.

Die Versuche der Hrn. K. über Reflexion sind mit einem Argand'schen Brenner nnd anderen Wärmequellen angestellt, die eine grofse Mannigfaltigkeit von Strahlen aussenden, von denen gewisse durch die *diffus* reflectirenden Substanzen absorbirt werden, so dafs man die übrigen reflectirt erhält. Diese in alle Lehrbücher übergegangene Thatsache zu erwähnen schien mir nicht angemessen, da es sich bei meinen Versuchen um *regelmäfsige* Reflexion von Strahlen handelte, die von einer Substanz ausgehen, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet.

II. Ueber die Reflexion der Wärme.

Einleitung.

Nachdem es gelungen war, die Wärme verschiedener bis 150° C. erhitzter Substanzen frei von den Strahlen der erhitzenden Flammen und anderer erwärmender Körper zu erhalten und es dadurch möglich geworden nachzuweisen, dafs es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen, während die meisten eine gröfsere Zahl aussenden, konnte man versuchen die Frage zu beantworten, ob die Körper auch in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen ähnliche Besonderheiten zeigen, namentlich ob solche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf Emission, Absorption und Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen. Früher war solche Untersuchung nicht möglich, weil sich voraussehen liefs, dafs Unterschiede in dem Reflexionsvermögen nur dann bestimmt erkennbar seyn würden, wenn Strahlen von nur einer oder von einigen wenigen Wellenlängen zur Anwendung kommen, da, wenn aus einer grofsen Anzahl verschiedener Wellenlängen auch einzelne vorzugsweise reflectirt werden sollten, dadurch die gesammte reflectirte Menge nicht merklich gesteigert wird.

Strahlen, die sämmtlich von einer oder wenigen Wellenlängen sind, konnte man auch schon früher herstellen, entweder indem man einzelne Theile eines mit einem Steinsalzprisma erzeugten Spectrums benutzte, oder indem man die Strahlen einer Wärmequelle, die viele Wellenlängen aussendet, z. B. die einer Lampe, durch Substanzen gehen liefs, die eine Anzahl dieser Wellenlängen absorbirten. Allein es giebt nur sehr wenig Substanzen, welche Strahlen von nur einer oder von wenigen Wellenlängen durchlassen, und aufserdem sind diese durchgelassenen ebenso wie die durch das Prisma erhaltenen Strahlen von nur geringerer Intensität.

Trotz dieser Schwierigkeit haben die HHrn. La Provostaye und Desains[1]) schon im Jahre 1849 gezeigt, dafs von der Wärme einer Locatelli'schen Lampe, je nachdem sie durch Glas oder durch Steinsalz gegangen war, von Spiegelmetall, Silber und Platin verschiedene Mengen reflectirt werden, und zwar für alle reflectirenden Flächen von der durch Glas gegangenen weniger als von der durch Steinsalz.

Bald darauf haben Dieselben[2]) mit der mittelst eines Glasprismas zerlegten Wärme einer Lampe umfangreiche Versuche veröffentlicht, bei denen sich ebenfalls zeigte, dafs die Wärme der verschiedenen Theile des Spectrums verschieden reflectirt wird. Allein sie haben ohne Zweifel wegen der geringen Intensität der auffallenden Wärme ihre Versuche auf die Reflexion durch metallische Oberflächen beschränkt. Jetzt, wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, und auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen ausstrahlen, war es möglich, die Versuche über die Reflexion auch auf nicht metallische Oberflächen auszudehnen.

1) *Comptes rendus XXVIII*, 501.

2) *Annales de Chimie III. Ser.*, XXX, 159. Pogg. Ann. Ergänzungsband III, 411.

Versuche.

Die Art, wie die Versuche ausgeführt wurden, war folgende.

Die Platten, deren Wärme untersucht werden sollte, wurden, wie bei den Versuchen über Emission und Absorption, mittelst der Aerolampe erwärmt, und die Strahlen gingen, wie bei jenen Versuchen, zunächst durch eine Oeffnung, die sich in einem Schirm aus doppelten Metallwänden befand. Sodann durch eine zweite Oeffnung, die in einem ähnlichen Metallschirm angebracht war. Beide Schirme, *AB* und *CD* Fig. 8 Taf. III, waren 14^{cm} von einander entfernt. Der erste *AB* war 7^{cm} von der Lampe. Die Oeffnungen hatten bei den Versuchen, die in der Tabelle S. 588 mitgetheilt sind, 20^{mm} im Quadrat.

Auch hier war, wie bei den früheren Versuchen, ein beweglicher Schirm *FG* zwischen der erhitzten Platte und dem ersten Diaphragma angebracht, aufserdem aber noch ein zweiter *PR* zwischen beiden Diaphragmen. Beide wurden gleichzeitig entfernt, wenn die Beobachtung stattfinden sollte. Um diefs leichter bewerkstelligen zu können, war der Schirm *FG* so angebracht, dafs er nur in die Höhe gezogen zu werden brauchte.

Hinter dem zweiten Diaphragma war eine horizontale mit einer Kreistheilung versehene Platte *OQ*, die 30^{cm} im Durchmesser hatte, so angebracht, dafs sie etwas tiefer als der untere Rand der beiden Oeffnungen sich befand und um eine verticale Axe drehbar war, deren Verlängerung durch die Verlängerung der die Mittelpunkte der beiden Oeffnungen verbindenden Linie ging. Auf dieser Kreisscheibe war eine dünne Platte *VW* befestigt, deren Mittellinie mit dem Durchmesser der Scheibe zusammenfiel. Auf derselben befand sich die mit einem Conus versehene Thermosäule. Um diese gegen Temperatur-Aenderungen zu schützen, war sie mit einem Glaskasten umgeben, aus dem der Rand des Conus nur um 3^{mm} hervorragte. Ueber diesem Glaskasten befand sich noch ein Kasten aus Pappe *LM*, der überall nur 10^{mm} von dem Glaskasten entfernt war. Er hatte nur

eine viereckige Oeffnung, genau so grofs, wie die vorher erwähnten Oeffnungen. Die Wand des Kastens, in der diese sich befand, lag nahe an dem Rand des Conus, und ihr Mittelpunkt fiel in die Axe desselben. Wurde die getheilte Scheibe so gedreht, dafs diese Wand des Kastens mit den vorerwähnten Schirmen parallel war, so lag der Mittelpunkt der in ihr befindlichen Oeffnung mit den Mittelpunkten der in den Schirmen angebrachten in einer Horizontalen, die zugleich die Axe der Thermosäule war. Der Abstand dieser Wand des Kastens von der Drehungsaxe betrug 10^{cm}. Bei dieser Stellung der Säule konnte man die Erwärmung derselben bei direkter Bestrahlung beobachten.

Um aber die Reflexion zu untersuchen, war noch eine kleine getheilte Scheibe *ZZ* auf der Platte *VW* befindlich, die sich ganz unabhängig um die verticale Axe der Scheibe *OQ* drehen liefs. Auf dieser Scheibe wurde die reflectirende Platte vertical so befestigt, dafs die verticale Mittellinie ihrer reflectirenden Ebene in die Axe der Scheibe *PQ* fiel.

Durch diese Einrichtung war es möglich, die Strahlen der ausstrahlenden Platte unter jeden Winkel auf die reflectirende Fläche fallen zu lassen, und die Säule so anzubringen, dafs die reflectirten Strahlen zu ihr gelangten. Der Weg, den der Strahl von der erwärmten Platte bis zur Thermosäule zurückzulegen hatte, blieb dabei stets von gleicher Länge 64^{cm}, die Bestrahlung mochte direkt oder durch Reflexion stattfinden.

Die Reflexion wurde bestimmt für verschiedene Einfallswinkel von 26° bis 70°. Gröfsere Winkel anzuwenden, schien überflüssig, und wenn man kleinere benutzen wollte, trat die Thermosäule hindernd in den Weg der auffallenden Strahlen.

Substanzen, die man in hinreichend grofsen Platten erhalten kann, um ihre Reflexion zu untersuchen, giebt es aufser den Metallen und ihren Legirungen nur wenige. Die Metalle aber bieten unter sich keine grofse Verschiedenhei-

ten dar, wie das schon aus den vorher erwähnten Versuchen von La Provostaye und Desains hervorgeht.

Zunächst wurde das Reflexionsvermögen von Silber, Glas, Steinsalz, Sylvin und Flufsspath untersucht. Als ausstrahlende Platten sind dabei dieselben Substanzen benutzt worden, nur ist noch Kienrufs auf Silber zum Vergleich hinzugefügt.

Die Zahl der Beobachtungen, die angestellt wurden, ist eine sehr grofse gewesen, besonders mit der von Steinsalz ausgesandten Wärme, da es darauf ankam, die auffallenden Erscheinungen, welche diese in Bezug auf Reflexion zeigt, festzustellen. Es wäre unnütz, diese Beobachtungen alle anzuführen. In der folgenden Tabelle ist für jede der ausstrahlenden Substanzen eine Reihe derselben enthalten. Für jede ausstrahlende Substanz ist der bei direkter Bestrahlung, d. i. ohne Reflexion erhaltene Ausschlag des Galvanometers angegeben, damit man einen Vergleich für die Gröfse der Ausstrahlung habe. Die übrigen Beobachtungen sind nur nach Procenten der direkten Bestrahlung angeführt.

Man darf übrigens keine zu grofsen Ansprüche an die Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe machen. Die reflectirenden Platten waren zwar alle eben geschliffen und polirt, aber es war schwer, sie immer ganz genau senkrecht einzustellen. Aufserdem übt bei diathermanen Substanzen auch die Beschaffenheit der hinteren Fläche einen nicht unbedeutenden Einflufs auf die Reflexion. Endlich war es nicht möglich, die Beobachtungen andauernd hinter einander anzustellen, weil, wenn die Versuche während längerer Zeit fortgesetzt wurden, sich der der Aerolampe zunächst befindliche Schirm trotz aller angewandten Vorsicht so stark erwärmte, dafs Wärme von ihm zur Säule gelangte. Dann mufsten die Beobachtungen unterbrochen werden. Allein, wenn sie später wieder aufgenommen wurden, war es nicht möglich, die ausstrahlende Platte immer genau auf dieselbe Temperatur wie zuvor zu bringen.

Reflectirende Platten		Ausstrahlende Substanz				
		Kohle auf Silber [1])	Glas	Steinsalz	Sylvin	Flufsspath
Ohne Reflexion oder direkt		124,5 = 100	119,8 = 100	21,5 = 100	35,5 = 100	63,0 = 100
Silber polirt reflectirt unter	33°	93,6 pC.	88,8 pC.	84,8 pC.	83,3 pC.	82,5 pC.
	45°	94,4	89,4	89,4	92,6	86,0
	62°	93,6	94,2	96,9	99,0	87,3
Glas »	33°		7,5	7,0	6,7	
	45°	8,4	8,6	9,3	9,2	11,0
	62°		14,8	13,9	13,5	15,0
Steinsalz »	33°		7,6	6,0	6,5	4,9
	45°	8,3	8,2	8,4	8,1	10,0
	62°		12,9	12,8	10,8	11,7
Sylvin »	33°		2,6	4,6	2,7	2,7
	45°	3,6	3,5	6,0	5,4	4,0
	62°		8,5	10,7	8,9	10,8
Flufsspath »	33°		7,2	23,0	15,4	6,5
	45°	8,6	8,8	24,2	18,1	10,9
	62°		14,3	33,5	24,3	12,4

1) Die Kohle oder das Lampenschwarz befand sich nur in dünner Schicht auf der Silberplatte, weil es sich in dickerer Lage loslöste. Wahrscheinlich ist deshalb die Ausstrahlung etwas zu gering.

Aus dieser Tabelle erkennt man trotz der erwähnten Unsicherheiten der Beobachtungen, dafs von der Wärme, welche die fünf angewandten Substanzen ausstrahlten, zwar nicht gleiche, aber nur wenig verschiedene Antheile unter demselben Winkel von den verschiedenen Platten reflectirt werden. Nur der Flufsspath macht eine Ausnahme. Denn von den verschiedenen Wärmearten reflectirt unter dem Winkel von 45°

Silber	86	bis	94,4 Proc.
Glas	8,4	bis	11
Steinsalz	8,2	bis	10
Sylvin	3,5	bis	6.

Der Flufsspath dagegen reflectirt unter demselben Winkel von der Wärme des Steinsalzes 24,2 Proc. und von der des Sylvins 18,1 Proc. Von den übrigen Wärmearten reflectirt er dagegen nur ähnliche Antheile wie die übrigen Substanzen Glas, Steinsalz etc.

Reflexion an der Oberfläche von anderen Substanzen.

Aufser den oben erwähnten reflectirenden Platten sind auch noch Platten von Selen, Kalkspath, Glimmer, Gyps, Quarz, Schwerspath, Kryolith, Chlorsilber, Salmiac, Alaun, Marmor und Paraffin angewendet worden. Es lassen sich bei einzelnen derselben wohl Verschiedenheiten in der Reflexion der verschiedenen Wärmearten erkennen, allein sie sind unbedeutend und haben kein sicheres Resultat geliefert. Dagegen reflectiren die verschiedenen Platten eine und dieselbe Wärmeart in sehr verschiedenem Maafse. Zum Theil mag diefs davon herrühren, dafs einige derselben, wie Kryolith, Salmiac, nicht den Grad von Politur oder Glätte annehmen wie andere, z. B. Quarz oder wie sie die Spaltungs flächen von Glimmer und von Kalkspath besitzen. Zum Theil aber werden diese Verschiedenheiten auch dadurch bedingt, dafs die Platten mehr oder weniger diatherman sind. Denn bei diathermanen Platten findet die Reflexion nicht an der vorderen Fläche allein, sondern auch an der hinteren statt. Defshalb zeigt z. B. eine dünne Stein-

salzplatte eine andere Reflexion als eine dicke, und je nachdem die hintere Fläche mehr oder weniger polirt ist, ändert sich der Einfluſs derselben [1]).

Nur vom Fluſsspath ist mit voller Sicherheit festgestellt, daſs er ein bedeutend gröſseres Reflexionsvermögen für die vom Steinsalz und Sylvin ausgesandten Strahlen besitzt, als für alle andere Strahlen.

Es wäre möglich und ist sogar wahrscheinlich, daſs auch noch andere Substanzen ein ähnliches, ausgezeichnetes Reflexionsvermögen besitzen, allein es ist klar, daſs, wenn dieſs für eine von den vielen Wellenlängen, welche die meisten Körper aussenden, vorhanden seyn sollte, die gesammte Reflexion aller dieser verschiedenen Strahlen nicht in dem Maaſse dadurch geändert würde, daſs die Aenderung sich erkennen lieſse. Am meisten würden Verschiedenheiten in der Reflexion bei Anwendung von Steinsalzwärme, die, wie in dem ersten Theile dieser Arbeit S. 449 gezeigt worden, nur eine oder einige wenige Wärmearten enthält, hervortreten.

Auch hier bestätigt sich, was bei den Versuchen über Emission und Absorption bereits hervorgehoben, daſs der Sylvin zwar eine groſse Menge von derselben Wärme wie das Steinsalz ausstrahlt, daneben aber auch noch andere Wärmearten, denn der Fluſsspath reflectirt von der Wärme des Sylvins nur 18,1 Proc., während er von der des Steinsalzes 24,2 Proc. reflectirt.

Reflexion unter verschiedenen Winkeln.

Die Werthe für die verschiedenen Ausstrahlungswinkel, welche in der Tabelle enthalten sind, bieten in so fern ein

1) Vielleicht hat auch die geringe Reflexion an der Sylvinfläche darin ihren Grund, daſs die zur Reflexion benutzte Platte sehr dick und an ihrer Hinterfläche unregelmäſsig begränzt war. Ganz klare Platten von Sylvin, die eine hinreichende Gröſse für die Reflexion haben, sind sehr selten. Die angewandte gehörte einem Krystall an, der 80^{mm} im Durchmesser hatte und vollkommen wasserhell war. Es ist der gröſste mir bekannte von solcher Klarheit, und ich habe nicht gewagt, ihn durchzuschneiden, da der Sylvin noch leichter als das Steinsalz zu zersprin-

Interesse, als sie zeigen, dafs die Aenderungen der Reflexion bei verschiedener Incidenz an der Oberfläche von Silber sehr gering, an der von nicht metallischen Körpern aber ziemlich bedeutend sind. Ein ganz ähnliches Verhalten wie das des Silbers, haben die HHrn. De la Provostaye und Desains[1]) auch bei fast allen andern Metallen beobachtet, als sie von ihnen die Wärme einer Moderateurlampe reflectiren liefsen. Es scheint daher, dafs überhaupt bei den Metallen, bei denen die Menge der reflectirten Wärme sehr grofs ist, die Unterschiede für verschiedene Einfallswinkel sehr gering sind. Wogegen bei den nicht metallischen Körpern, an deren Oberflächen viel geringere Mengen von Wärme reflectirt werden, die Unterschiede für die verschiedenen Einfallswinkel sehr viel bedeutender sich zeigen.

Die geringe Verschiedenheit der durch Silber unter den verschiedensten Einfallswinkeln reflectirten Wärmen bildet einen neuen Beweis dafür, dafs die Fresnel'schen Formeln für die Reflexion der Wärme von Metallen nicht anwendbar sind. Das Maximum der Polarisation der von den Metallen reflectirten Wärme zu bestimmen, ist mir bei einer früheren Arbeit[2]) nicht gelungen. Es war daher unmöglich zu prüfen, in wie weit die von Cauchy gegebenen Formeln den vorliegenden Beobachtungen entsprechen.

Bei nicht metallischen Körpern, bei denen die Fresnel'schen Formeln sich für das Licht in so hohem Maafse bewährt haben, konnte man zweifeln, ob sie auch für die Wärme anwendbar seyen. Indefs haben die HHrn. De la Provostaye und Desains[3]) sie für leuchtende Wärme vollkommen bestätigt gefunden. Ebenso habe ich in einer

gen pflegt. Beim Flufsspath, dessen Platten nicht grofs genug für die Reflexion unter 62° waren, wurden zwei dünne Platten, die gerade Ränder hatten, dicht aneinander gesetzt.

1) *Annales de Chim. III, Ser.* XXX, 284. Pogg. Ann. Ergänzungsband III, 435.

2) Ueber die Polarisation der Wärme von 100° C.

3) *Mémoire sur la Polarisation de la chaleur par Refraction simple* und *Mémoire sur la Réflexion de la chaleur. Annales de Chim. III. Sér.*, XXX, 159 und 276. Pogg. Annal. Ergänzbd. III, 411 und 429.

Abhandlung *Ueber die Polarisation der Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten*[1]) gezeigt, daſs auch bei dem Durchgang der dunkeln Wärme durch Platten von Glas oder Glimmer diese Formeln mit der Erfahrung vollständig übereinstimmen. Man wird sich daher annäherungsweise derselben für die Bestimmung der Intensität der gebrochenen Wärmestrahlen bedienen können. Für die vollständige Uebereinstimmung tritt aber noch die besondere Schwierigkeit ein, daſs die gröſste Anzahl der nicht metallischen Körper mehr oder weniger diatherman sind. Man hat es daher nicht mit der an der vorderen Fläche allein reflectirten Wärme zu thun, sondern diese tritt mit der an der hinteren reflectirten gemischt auf.

Die groſse Menge von Steinsalzwärme, welche an der Oberfläche des Fluſsspaths reflectirt wird, erklärt auch, weſshalb der Fluſsspath wenig oder gar nichts von dieser Wärme durchläſst und dennoch nur sehr wenig derselben ausstrahlt, was, wie oben S. 453 erwähnt, daraus hervorgeht, daſs die von ihm ausgestrahlte Wärme nur wenig vom Steinsalz absorbirt wird.

Ergebnisse.

Auch hier hat sich, wie bei den Versuchen über Emission und Absorption, bestätigt, daſs der Sylvin zwar eine groſse Menge von Steinsalzwärme, daneben aber auch noch andere Wärmearten aussendet. Denn der Fluſsspath reflectirt von der Wärme des Sylvins unter 45° etwa 15 Proc., also weniger als von der des Steinsalzes und mehr als von der der übrigen ausstrahlenden Körper.

Wenn es ein Auge gäbe, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme ebenso wie die Farben des Lichtes zu unterscheiden vermöchte, so würde diesem, wenn die Strahlen des Steinsalzes auf verschiedene Körper fielen, der Fluſsspath heller als alle andern erscheinen. Fielen die Strahlen vom Sylvin auf dieselben, so würde der Fluſsspath

1) Pogg. Ann. CXXVII, 600.

auch heller als alle übrigen Körper erscheinen, aber nicht so hell wie bei Steinsalzbestrahlung.

Durch Melloni weiſs man, daſs die verschiedenen Substanzen die Wärme in sehr verschiedenem Maaſse durchlassen, und daſs die Wärmequelle, von der sie stammt, von bedeutendem Einfluſs für die Durchlassung ist. Allein man unterschied die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad und wuſste, daſs mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wellenlängen zunimmt. In dem ersten Theile dieser Untersuchung ist gezeigt, daſs auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei 150° C., die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden, daſs also in jedem Raume eine auſserordentlich groſse Zahl verschiedener Wellenlängen, auch bei niederer Temperatur, sich kreuzen. Dazu kommt die soeben nachgewiesene sehr verschiedene Reflexion gewisser Wärmearten an einzelnen Oberflächen, so daſs dadurch die Mannigfaltigkeit der Strahlen von dieser niederen Temperatur noch besonders vermehrt wird.

Ein Auge, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, würde alle Gegenstände, ohne daſs sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

III. *Zur Theorie der Farben; von Dr. J. J. Müller.*

(Schluſs von S. 431.)

Ueber die Abhängigkeit der Fluorescenz der Retina von der Wellenlänge und Intensität des auffallenden Lichtes.

Für die qualitativen Mischungsversuche werden von den Veränderungen, welche die Lichtstrahlen im Auge noch vor

ihrer erregenden Wirkung erleiden, von besonderer Wichtigkeit die Aenderungen ihrer Brechbarkeit. Das Studium der Fluorescenz im Auge mufs daher mit zu den Grundlagen der Farbentheorie gerechnet werden. Wie bekannt, zeigen sowohl Cornea und Linse als Retina Fluorescenz; es ist aber klar, dafs nur die Fluorescenz der letzteren von wesentlichem Einflusse auf die Resultate der Farbenmischung seyn kann. Denn die von der Linse und Hornhaut ausgesandten Strahlen werden sich in diffuser Weise über die ganze Retina verbreiten und dürfen so dem Eigenlicht derselben zugezählt werden. Der Einflufs des letzteren mufs aber auf alle Farben ein gleichmäfsiger seyn.

Zu gröfserer Einfachheit der Darstellung nenne ich im Folgenden: *Fluorescenzlicht* diejenige eigenthümliche Farbenerscheinung, welche beim Auffallen eines homogenen Lichtbüschels auf eine fluorescirende Substanz dem blofsen Auge sich darbietet; *Fluorescenzspectrum*, die prismatisch zerlegte Farbenerscheinung, die durch das Auffallen eines homogenen Lichtbüschels auf die fluorescirende Substanz neu erzeugt ist. Die Helligkeit und Farbe des Fluorescenzlichtes sowohl als die Mannigfaltigkeit des Fluorescenzspectrum und die Intensität jedes ihrer Elemente sind Functionen der Wellenlänge und der Intensität des auffallenden Lichtes. Diese Abhängigkeit soll für die Retina untersucht werden.

Die Untersuchung geschah an der herausgeschnittenen möglichst frischen Retina nach einer Methode, welche der von Hrn. Helmholtz angewandten [1]) sehr ähnlich ist. Wie überall, wo es sich um Erkennen sehr geringer Grade von Fluorescenz handelt, mufste auf die Retina Licht von nur *einer* bestimmten Brechbarkeit, dieses aber in möglichst grofser Stärke, auffallen, was die Herstellung eines vollkommen homogenen und möglichst intensiven Strahlenbüschels bei vollkommener Abblendung alles diffusen Lichtes von der Retina forderte. Damit war dann auch von selbst die für die specielle Richtung der Untersuchung geeignete Methode gegeben. Weiter mufste jede Spur falsch dispergirten

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205.

weifsen Lichtes vermieden und einer Täuschung durch fremde Fluorescenz vorgebeugt seyn. Ich suchte diesen Forderungen in folgender Weise nachzukommen (Fig. 2 Taf. III).

Vom Heliostaten H reflectirt fielen die Sonnenstrahlen durch einen beliebig zu erweiternden verticalen Spalt s_1 von 4 Cent. Höhe in 3 Meter Entfernung auf eine achromatische Linse L von 40 Cm. Brennweite. In der Mitte der Brennweite nahm sie das Münchener Flintglasprisma P von 60° brechendem Winkel, die Kante vertical und im Minimum der Ablenkung auf. Das von ihm entworfene spectrale Bild des Spaltes s fiel auf den von Hrn. Helmholtz construirten Schirm S, es war sehr hell, aber unrein, ja in der Mitte in kleiner Ausdehnung ganz weifs. Von diesem Spectrum wurde jetzt ein kleiner Theil, einer bestimmten Brechbarkeit entsprechend, herausgegriffen, um ihm durch eine zweite Zerlegung die Homogenität zu verschaffen. Durch den einen Spalt S (er soll durch denselben Buchstaben bezeichnet seyn wie der Schirm) gedrungen, fiel nämlich dieser Theil in 25 Cm. Entfernung auf ein verticales Quarzprisma p_1 von 50° brechendem Winkel. Unmittelbar hinter ihm stehend, entwarf eine achromatische Linse l von 5 Cm. Brennweite ein spectrales Bild von S auf einem schwarzen Schirm s_2 aus Carton. Dieses Spectrum zeigte den sehr hellen linearen Streifen, welcher der gewählten Farbe entsprach und jetzt als homogen betrachtet werden konnte; daran schlofs sich die Reihe der schwächeren Farben, die von der ursprünglichen Beimischung von Weifs zu jenem Streifen herrührte. Der Schirm s_2 enthielt einen verticalen, beliebig zu erweiternden Spalt. Ueber seine Rückseite wurde die Netzhaut in nicht zu dicker Lage ausgebreitet; sie blieb meistens ohne Weiteres auch in dieser verticalen Lage sofort an ihm haften. Dem Spalte wurde eine solche Lage gegeben, dafs nur die intensive gewählte Farbe durch ihn auf die Netzhaut fiel. Auf der letzteren war dann von der Rückseite aus nur dieses eine helle Bild zu sehen. Es wurde durch ein zweites Quarzprisma p_2 *nicht* in der Richtung des direct durchgehenden Lichtes betrachtet. Die bre-

chende Kante dieses Prisma kann horizontal nach der Methode von Stokes, oder, was vielleicht hier noch passender ist, ebenfalls vertical wie diejenige der übrigen gestellt seyn.

Die Versuche waren immer an sehr hellen Sommertagen angestellt. Das Beobachtungszimmer war möglichst verdunkelt, eine Reihe aufgestellter Schirme suchte das noch vorhandene Licht von der Retina abzuhalten. Um dasjenige Licht, das in p_1 und l etwa noch diffus zerstreut worden war, fortzuschaffen, war unmittelbar vor dem Schirme s_2 eine blaue Glasplatte B aufgestellt. Durch die besondere Art der Application der Retina war endlich jede Fluorescenz eines Trägers (z. B. von Glasplatten, in deren Wahl man nicht vorsichtig genug seyn kann) ausgeschlossen. Die Versuche waren immer an ganz frischen, unmittelbar nach dem Tode des Thieres herausgeschnittenen Rindsaugen angestellt.

Es ist ersichtlich, dafs die oben präcis gefafste Aufgabe sich bei der Retina nicht in der Allgemeinheit in genauen Messungen lösen läfst, wie es dort gefordert ist. Es giebt aber einzelne ausgezeichnete Punkte, deren Kenntnifs ein vollkommen richtiges Gesammtbild jener Function verschafft. Diese suchte ich zu ermitteln.

Zunächst läfst sich die Abhängigkeit des Fluorescenzspectrum von der Wellenlänge des erzeugenden Lichtes im Allgemeinen leicht auf folgende Weise demonstriren. Der Spalt S steht zunächst im Violett, etwa in der Mitte zwischen den Linien G und H. Man sieht durch p_2 ein helles violettes Bild, an welches sich ein zwar schwaches, aber doch sehr deutliches Spectrum anreiht, das mit Ausnahme des Violett sämmtliche Farben des gewöhnlichen prismatischen Sonnenspectrum zeigt. Wird die blaue Glasplatte B unmittelbar vor das Prisma p_2 gehalten, so verschwindet das Fluorescenzspectrum vollständig. — Jetzt wird der Spalt S durch Drehen der verticalen Schraube des entsprechenden Schlittens oder, bei gröfseren Excursionen durch Verschiebung des ganzen Schirmes in seiner eigenen Ebene gegen die weniger brechbaren Strahlen gerückt, die blaue Glasplatte steht wieder vor der Retina. Sofort wird das Fluor-

escenzspectrum sichtlich schwächer, und wenn S im weniger brechbaren Blau angekommen ist, so verschwindet es gänzlich. Man sieht in diesem Falle nur das helle blaue Bild des primitiven Spectrum. Für das Indigo ist dagegen das Fluorescenzspectrum bei vollkommen richtiger Accommodation noch mit Sicherheit zu erkennen; es ist auch da ganz vollständig. — Wird nun der Spalt S wieder in's Violett gerückt, so ist das Fluorescenzspectrum wieder in relativ starker Helligkeit da. Dieses Wechselspiel läfst sich beliebig wiederholen. Es geht daraus hervor, dafs bei den betreffenden Intensitätsverhältnissen des Versuches ($s_1 = 6^{mm}$, $S = 2{,}5^{mm}$) die Retina relativ starke Fluorescenz zeigt im violetten Lichte, nur sehr schwache im Indigo, keine oder wenigstens kaum erkennbare Spuren im Cyan.

Wird andererseits der Spalt S von der Mitte zwischen G und H gegen das Ende des Violett gerückt, so nimmt die Fluorescenz ebenfalls sehr ab, um für die ultravioletten Strahlen eine minimale zu werden. Diese Beobachtungen mit den erstern zusammengehalten ergeben, *dafs für das Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina zwischen G und H ein Maximum erreicht, und nach beiden Seiten sowohl gegen die weniger brechbaren als gegen die brechbareren Strahlen hin rasch abnimmt.*

Ich suchte nun näher zu bestimmen, für welche Wellenlänge des Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina eben merklich zu werden anfange. Hiezu stellte ich den Spalt S zunächst wieder in das Violett, ich sah dann ganz deutlich das Fluorescenzspectrum. Hierauf verschob ich S so lange in das Blau, bis ich bei der gröfsten Aufmerksamkeit noch die geringste Spur von dem Fluorescenzspectrum wahrnahm. Wurde dann der Spalt S mittelst der verticalen Schraube noch ein wenig gegen das weniger brechbare Ende verschoben, so verschwand auch diese letzte Spur. Sie wurde jedoch wieder hergestellt und hierauf, analog wie bei der Bestimmung der ausgezeichneten Wellenlänge des Grün, durch einige Ablesungen an der Scala des Schlittens der Ort bestimmt, welchen der Spalt im Spectrum einnahm. Macht man, was bei der hier überall erreichbaren Genauig-

keit wohl erlaubt ist, die Voraussetzung, dafs beim Uebergange von F nach G die Aenderung der Wellenlänge proportional der Entfernung von F erfolgt, so läfst sich aus den Wellenlängen dieser Linien leicht diejenige jenes Ortes finden.

Die Messungen wurden bei derselben Breite (6^{mm}) des Spaltes s_1 an einem ganz frischen Stücke Retina so rasch hinter einander ausgeführt, als es die Sorgfalt, mit welcher Einstellung und Ablesung geschehen mufsten, erlaubte. In der von ihnen in Anspruch genommenen Zeit konnten weder die Eigenschaften der Retina (durch Austrocknung), noch die Helligkeit des Sonnenspectrum (durch Aenderung des Standes der Sonne) sich wesentlich geändert haben. So fand ich in drei Wiederholungen die Wellenlänge für den Anfang der Fluorescenz (in Milliontel Millimetern):

448,1 ; 445,0 ; 445,2.

Eine weitere Versuchsreihe bezog sich auf die Abhängigkeit des retinalen Fluorescenzspectrum von der Helligkeit des Sonnenspectrum. Es leuchtet ein, dafs bei der obigen Anordnung der Versuche eine Variation der Helligkeit des Sonnenspectrum einfach durch Aenderung der Breite des Spaltes s_1 erzielt werden konnte. Da das Fluorescenzspectrum, wie oben erwähnt, auch bei der geringsten eigenen Helligkeit ein vollständiges war, so war jetzt weiter nicht auf eine Aenderung seiner Mannigfaltigkeit zu achten. Den Einflufs der Helligkeit des Sonnenspectrum auf seine Intensität glaubte ich am Passendsten in folgender Weise darzulegen.

Der Spalt s_1 hat zunächst eine geringe Breite; S wird so lange gegen das weniger brechbare Blau verschoben, bis das Fluorescenzspectrum eben verschwindet. Nun wird s_1 weiter gemacht; dann tritt sofort das Fluorescenzspectrum deutlich hervor, während es bei Reduction der Breite von s_1 auf den ursprünglichen Werth wieder verschwindet. *Die Helligkeit des Fluorescenzspectrum wächst also mit der Intensität des Sonnenspectrum. Mit dem Wachsen des letzteren rückt der Ort, wo das Fluorescenzspectrum eben merklich wird, in dem Sonnenspectrum gegen das weniger brechbare Ende.*

Um eine Anschauung davon zu gewinnen, wie viel sich der Anfang der Fluorescenz bei bestimmter Aenderung der Intensität des Sonnenlichtes in der Scala seiner Wellenlängen verschiebt, war nur für eine Anzahl von verschiedenen Breiten des Spaltes s_1 der Ort des Anfanges der Fluorescenz zu bestimmen. Ich habe solche Messungen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt für die Spaltbreiten 3, 6, 9^{mm}. Die Beobachtungen waren wieder an demselben Stücke Retina und möglichst rasch nach einander ausgeführt. Es ergaben sich in der Reihenfolge jener Breiten folgende Wellenlängen für den Anfang der Fluorescenz:

429,1; 451,4; 464,6.

Bei der ersten Erweiterung des Spaltes s_1 rückte also der Ort des Anfanges der Fluorescenz um 22,3, bei der zweiten ebenso grofsen um 13,2 Einheiten der Wellenlänge gegen die gröfseren Wellenlängen.

Die Resultate der Beobachtungen über die Fluorescenz der Retina für die unter gewöhnlichen Verhältnissen sichtbaren Strahlen des Sonnenspectrum sind also:

Die Helligkeit des Fluorescenzlichtes erreicht zwischen G und H ein Maximum und nimmt sowohl gegen das Blau als gegen das violette Ende rasch ab. Sie wächst mit der Helligkeit des erregenden Lichtes.

Die Mannigfaltigkeit seiner Strahlen umfafst alle Strahlen von der Wellenlänge des erregenden Lichtes bis zum Roth. Das Fluorescenzlicht ist daher weifslich.

Der letzte Punkt scheint eine kleine Abweichung von den Resultaten der Untersuchungen, die Hr. Helmholtz über die Fluorescenz im ultravioletten Lichte [1]) ausführte, darzubieten. Im Fluorescenzspectrum der ultravioletten Strahlen fehlt nämlich das Roth. Ursache dieser Verschiedenheit mag die sehr viel geringere Intensität des ultravioletten Lichtes gegenüber der Intensität der oben angewandten Strahlen seyn. Diefs mufste einmal eine geringere Intensität des Fluorescenzlichtes bedingen, als es hier der Fall war. Weiter fehlte das sehr helle Bild des primitiven

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205.

Spectrum, das sich hier überall an das Fluorescenzspectrum anschloſs und daher ein relatives Zurücktreten des Grün und Blau gegenüber dem Roth bedingen konnte. Damit war in den Versuchen des Hrn. Helmholtz die Möglichkeit gegeben, noch grüne und blaue Strahlen wahrzunehmen, wo keine rothen mehr vorhanden waren, was in den meinigen nicht der Fall war. Der Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse mag daher der seyn: Wenn die Helligkeit des retinalen Fluorescenzlichtes einen gewissen Grad erreicht, so sind alle Strahlen in ihm enthalten von der erregenden Farbe bis zum Roth; erreicht sie jenen Grad nicht, so fehlt das Roth. Dort muſs daher die Farbe desselben eine weiſsliche, hier eine bläulichgrüne seyn.

Absorptionserscheinungen im *Auge* müssen namentlich auf quantitative Bestimmungen in Farbenmischungen von gröſstem Einfluſs werden. Sie mögen daher hier wenigstens angedeutet werden. Bekanntlich hat schon Hr. Stokes in seiner berühmten Abhandlung über die Fluorescenz vielfach aufmerksam gemacht auf den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Absorption. Die Intensitäten beider entsprechen sich stets, beide erreichen in demselben Orte des primären Spectrum ihr Maximum [1]). Daraus folgt zunächst, *daſs in der Retina eine Absorption der Lichtstrahlen auftritt, die für das Violett eine maximale ist.*

Bei Hornhaut und Linse ist für das Violett eine starke Fluorescenz nachgewiesen [2]). Für das Blau ist sie, wenigstens für gröſsere Intensität, ebenfalls sicher. Man überzeugt sich davon leicht an seinem eigenen Auge wie für das Violett. Fällt ein sehr helles blaues Strahlenbüschel von der Seite her auf die Cornea, so verbreitet sich im Gesichtsfelde ein weiſslich grüner Schimmer, während ein zweiter Beobachter die Linse in ähnlichem Lichte erblickt. Daraus ergiebt sich *eine Absorption der blauen und violetten Strahlen durch Hornhaut und Linse* von selber.

Die schon erwähnte eigenthümliche Absorption der blau-

1) Stokes, Ueber die Veränderung der Brechbarkeit des Lichtes. *Phil. Trans.* 1852 (*II.*) Pogg. Ann. Ergzb. IV, 227.

2) Helmholtz, phys. Optik. 233. 267.

grünen Strahlen im Pigmente des gelben Fleckes ist neuerdings von den HH. Maxwell, Helmholtz und M. Schultze hervorgehoben worden.

Die hier hervorgehobenen Sätze gewinnen für die Theorie der Farbenmischung Wichtigkeit. Vor allem ist hervorzuheben, dafs im Auge des Beobachters die Fluorescenzerscheinungen unzweifelhaft schon bei viel geringeren Intensitäten des auf die Retina fallenden Lichtes, als die obigen sind, einen solchen Grad erreichen, dafs sie von Einflufs seyn müssen auf die durch jenes Licht bewirkte Empfindung. Es wurde schon angedeutet, dafs in den obigen Versuchen die allerschwächsten Grade der Fluorescenz, die das Auge des Beobachters an einer präparirten Netzhaut wahrzunehmen im Stande ist, wahrscheinlich nicht beobachtet wurden. Aber wäre auch dieser Grad erreicht gewesen, so bliebe noch zu erwägen, dafs die Intensität des Fluorescenzlichtes durch Zusammensetzung der Intensitäten der einzelnen Farben im Fluorescenzspectrum entsteht, und dafs die Strahlen des letzteren von der präparirten Retina aus bis auf die Retina des Beobachters ein sehr complicirtes System von Medien zu durchlaufen haben. In dem zerlegenden Prisma sowohl, als in den Medien des Auges ist dabei reichliche Gelegenheit zu Reflexion und Absorption und damit zur Reduction der kleinen Lichtmasse unter ihren Schwellenwerth geboten. Diefs alles fällt bei der Fluorescenz im eigenen Auge weg.

Die Fluorescenz der Retina wirft sofort neues Licht auf die Thatsache, dafs unter allen Theilen des Spectrum der Farbenton des violetten (und übervioletten) Lichtes am veränderlichsten ist bei veränderter Lichtstärke. Insbesondere dürfte beim Violett und Blau der Uebergang in Weifs bei gesteigerter Intensität durch die Fluorescenz unterstützt seyn. Und in der That, er zeigt sich gerade bei diesen Farben am aller Auffallendsten, während doch der bevorzugte Uebergang einer Grundfarbe in Weifs sehr sonderbar erscheinen mufs.

Es sind jetzt die obigen qualitativen Mischungsversuche zu beleuchten. Wie bereits angemerkt, kann bei ihnen von

den Absorptionserscheinungen ganz abgesehen werden, denn diese können ja nur auf die Mengen der Farben Einfluſs haben, die gar nicht bestimmt wurden. Fluorescenzerscheinungen können aber wiederum nur in den Fällen, wo Blau oder Violett in die Mischung getreten sind, vermuthet werden. Hier treten nun zwei Hauptfälle auf, die Mischungen von Blaugrün (*F*) und Violett zu spectralem Blau und von Roth mit Indigo zu einem Violett, das oft fast ebenso gesättigt wie das spectrale erscheint.

Es sollen zunächst das homogene und gemischte Blau betrachtet werden. Hier ist die Helligkeit des spectralen Blau zwar gröſser als die des Violett. Für das Violett ist aber die Fluorescenz relativ gröſser, ihre absolute Stärke darf also wohl als nahe gleich der des Blau angenommen werden. Dann ist beiden Farbenempfindungen Blau Weiſs in gleichem Maaſse beigemischt und ihre Gleichheit bedingt daher auch Gleichheit der Sättigung der Farbenempfindungen, die wir ohne Fluorescenz haben würden. — Liegen aber ein homogenes und gemischtes Violett vor, so verhält sich alles umgekehrt. Die Helligkeit des Violett ist gröſser als die des Blau, und das Blau hat eine schwächere relative Fluorescenz. Dieſs bedingt, daſs dem gemischten Violett sehr wenig Weiſs beigemischt ist, während das homogene durch solches sehr verändert seyn kann. Hier also wird die Mischfarbe verglichen mit einer schon weiſslich gemachten Farbe. Wenn sie daher dieser gleich ist, so muſs dieſs als ein Beweis dafür angesehen werden, daſs die Mischfarbe weiſslich ist. Wenn sie aber, wie ich wirklich beobachtete, noch weniger gesättigt ist als die homogene Farbe, so ist dieſs ein Beweis *a fortiori* für die Beimischung von Weiſs.

Nach dieser Discussion der Fluorescenz der Retina können die oben mitgetheilten Beobachtungen im Verbande mit den übrigen Thatsachen der Mischung der Spectralfarben in folgendem *Mischungsgesetze* ausgedrückt werden:

1) *Es giebt im Spectrum zwei Gebiete (Roth bis b und Violett bis F), innerhalb deren jede Combination von zwei Farben in stetig sich änderndem Verhältnisse ihrer Mengen Mischfarben giebt, die einem stetigen Uebergange der Far-*

bentöne von der einen zur andern Farbe im Spectrum entsprechen.

2) *Es giebt im Spectrum Combinationen von zwei Farben, welche für ein stetig sich änderndes Verhältnifs ihrer Mengen Mischfarben liefern, die einer stetigen Aenderung der Sättigung der einen und andern Farbe bis zu reinem Weifs entsprechen (Complementärfarben).*

3) *Alle übrigen Combinationen zweier Farben des Spectrum in allen möglichen Verhältnissen der Mengen geben, wenn die Farben weniger weit von einander entfernt sind als Complementärfarben, die zwischen ihnen liegenden Farben des Spectrum, wenn sie aber weiter von einander abstehen als Complementärfarben, die Farben zwischen jeder von ihnen und dem entsprechenden Ende des Spectrum und Purpur — je in variabeler Sättigung.*

Eine Anschauung von der Genauigkeit dieses Gesetzes gewährt ein Blick auf die physikalischen und physiologischen Leistungen der Apparate. Die Forderung an die im Versuche benutzten Instrumente ist, homogene Farben für die Mischung zu liefern. Die Reinheit einer Farbe verlangt [1]) zunächst, dafs der ihr entsprechende austretende und einfallende Strahl gleiche Winkel mit den Flächen des Prisma bilden. Diefs ist nur für eine Farbe möglich, während in den Mischungen immer eine Anzahl von Farben, welche dasselbe Prisma lieferte, benutzt wurde. Weiter ist strenger Parallelismus der Strahlen mit dem Hauptschnitte des Prisma gefordert. Im Versuche war durch die mäfsige Entfernung (3 Meter) des Prisma von den Spalten immer ein endlicher Oeffnungswinkel der Strahlenbüschel bedingt. Endlich müssen für die Homogenität der Farben nicht nur die Lichtquellen linear seyn, sondern auch die Wellenlängen der Farben einem verschwindend kleinen Intervalle $\delta\lambda$ angehören, d. h. alle Spalten müssen linear seyn. Die Spalten in S_1 hatten oft eine Breite von 10 bis 15^{mm}, die in S_2 eine solche von 1 bis 1,5^{mm}. Es fragt sich daher, welchen Einflufs mufs die durch diese Umstände bedingte Unreinheit der Farben haben? Da die Verhältnisse des Versuches we-

1) Vergl. Helmholtz, physiol. Optik S. 249 ff.

nigstens nahe Annäherungen an die strengen Forderungen sind, so kann schon objectiv die Unreinheit der Farben nur gering seyn. Relativ zu den Leistungen des Auges im Erkennen von Unterschieden der Farben darf sie aber wohl als verschwindend klein betrachtet werden.

Die Kenntnifs der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges für Sättigungsgrade müfste zu einer numerischen Bestimmung der Genauigkeit der obigen Beobachtungen über die Farbenmischung, insbesondere der Bestimmung der Gränzen des Grün und des Ortes seines ausgezeichneten Tones führen. Die vorhandenen Versuche über dieselbe [1]) ermöglichen zwar bei dem Mangel einer Vergleichung der Helligkeiten verschiedener Farben eine solche Berechnung nicht. So viel sich aber aus den Angaben des Hrn. Aubert übersehen läfst, ist die Leistungsfähigkeit des Auges in dieser Beziehung beträchtlich. Er fand für eine rotirende, intensiv farbige Scheibe weniger als einen Grad Weifs als hinreichend, um eine merkliche Aenderung in der Sättigung hervorzurufen. Aehnliche Versuche führten mich zu analogen Resultaten. Daher mag den Mischungsversuchen die volle Genauigkeit beigelegt werden, die an der Grundlage einer Theorie der Farben gesucht werden mufs.

2. Ueber die Farbentafel.

Aus den experimentell gewonnenen Sätzen soll nun die geometrische Farbentafel abgeleitet werden.

Zunächst ist nach der Analyse der Veränderungen des Lichtes im Auge einleuchtend, dafs zu unterscheiden sind eine Farbentafel, welche die Farben wiedergiebt, wie sie dem Auge erscheinen, und eine solche, welche sie so darstellt, wie sie ohne die im Auge vorhandenen Veränderungen des Lichtes erscheinen würden. In der That alle Farben, deren Strahlen Fluorescenz in der Retina erregen, erscheinen zu wenig gesättigt, sie müssen daher eigentlich in gröfseren Abstand vom Weifs gerückt werden, als die Beobachtung ergiebt. Alle Farben, deren Strahlen merklich absorbirt werden, erscheinen bei einer gewissen objectiven

1) Aubert, Netzhaut S. 144 ff.

Lichtstärke relativ zu wenig hell und haben daher eine zu grofse Distanz vom Weifs erhalten. Es soll hier die den Beobachtungen unmittelbar entsprechende Form gefunden werden.

Es geht aus dem Mischungsgesetze hervor, dafs die Farbentafel ausgezeichnet seyn wird, aufser durch die Lage je zweier Complementärfarben auf einer durch den Ort des Weifs gehenden Geraden, noch durch die weitere Eigenthümlichkeit, *dafs der geometrische Ort aller Farben vom Roth bis zur Linie b und aller vom Violett bis zur Linie F je eine Gerade ist.* Diese Geraden sind verbunden an ihren innern Enden durch eine kurze bogenförmig gekrümmte Linie, das Gebiet des Grün, an ihren äufsern Enden durch eine dritte Gerade, den geometrischen Ort der gesättigten Purpurtöne.

Dieser allgemeine Charakter der Farbencurve mufs sich in allen Formen wiederfinden. Ihre nähere Gestalt hängt bekanntlich ab von der Wahl von vier Parametern und kann daher durch gewisse Bedingungen gewisse Eigenthümlichkeiten annehmen. Diese sind freilich nicht ganz beliebig wählbar. So ist es beispielsweise ganz unmöglich, der Farbencurve die Kreisform von Newton[1]) zu geben; denn diese implicirt, dafs je zwei endlich von einander entfernte Farben Mischfarben erzeugen, die weniger gesättigt sind als die dazwischen liegenden Töne des Spectrum.

Es sollen nach dem Vorgange des Hrn. Helmholtz die Einheiten der Farben so gewählt seyn, dafs ihre Mengen gleich sind, wenn sie dem Auge gleich hell erscheinen[2]). Dann wird die Curve der Farben sehr nahe die von Hrn. Helmholtz gegebene Form annehmen, nur ihre beiden Schenkel werden statt leicht gebogen, gerade ausfallen. Die äufsern Gränzen dieser Geraden sind gebildet von dem äufsersten Roth und dem brechbarsten Tone des Violett, der noch keine Umkehr zum Blau zeigt; die innern Gränzen fallen nach den obigen Bestimmungen mit den Linien *b* und *F* zusammen. Der Scheitel des sie verbindenden Bogens

1) *Newton, Optice lib. I., pars II. prop. VI.*

2) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 24. Optik S. 288.

darf als identisch betrachtet werden mit der oben bestimmten Wellenlänge des Grün, die mit Roth und Violett gleiche Sättigungsverminderung der Mischfarbe gab: 506,3.

Die angedeutete allgemeine Form der Tafel darf wohl mit Recht als eine allgemeine Eigenschaft des normalen Auges angesehen werden. Die specielleren Momente derselben bleiben immer Eigenthümlichkeiten des grad beobachtenden Auges. Wenn ich mir erlaube, einige Bemerkungen über diesen nähern Verlauf beizufügen, so können sie daher im Allgemeinen nur individuelle Gültigkeit haben.

Die relative Lage der ausgezeichneten Punkte der Farbencurve suchte ich durch die Ermittlung der complementären Wellenlängen zu Roth und Violett näher zu bestimmen. Analog zu den früheren Versuchen stellte ich neben einander zwei weifse Felder her, das eine aus den zwei complementären Farben des Spectrum gebildet, das andere von unzerlegtem Sonnenlichte gewonnen. Im Schirme S_1 wurden beide Spalten benutzt. Sie lieferten zwei Spectren auf S_2, denen leicht eine solche relative Lage gegeben werden konnte, dafs die beiden zum Voraus annähernd bekannten Complementärfarben durch den einen Spalt in S_2 fallen, während der andere für das Weifs disponibel blieb. Letzteres wurde, wie oben, von einem Spalt in S_1 durch doppelte Reflexion seiner Strahlen an einem seitlichen Spiegel und an der hintern brechenden Fläche des Prisma gewonnen. Jener Spalt in S_2 wurde nun genauer auf eine dunkele Linie im Roth oder Violett eingestellt. Der die Complementärfarbe liefernde Spalt in S_1 war dann so lange zu verschieben, bis die beiden weifsen Felder möglichst gleich ausfielen. War diefs erreicht, so wurden die dunkeln Linien der Complementärfarben beobachtet und aus ihnen wie oben die Wellenlänge der Farbe abgeleitet.

Die Bestimmungen zeigten bei Wiederholungen sehr gute Uebereinstimmung für jedes einzelne Auge. Dagegen stellte sich durchweg ein kleiner Unterschied für dieselbe Bestimmung bei beiden Augen ein, der zwar gering, aber doch immer gröfser als die Schwankungen der Werthe für jedes einzelne Auge, ausfiel. Die folgende Tabelle giebt die

Resultate meiner Messungen. An der rothen Gränze des Spectrum konnte ich wegen zu rasch sinkender Helligkeit nicht über die Linie *C* hinausgehen; am violetten Ende war aus gleicher Ursache keine Bestimmung für *H* möglich; ohne die Spalten zu breit zu machen, konnte ich hier die von Hrn. Ditscheiner mit *B* bezeichnete Linie nicht überschreiten. Ich wählte daher geradezu *C* und *B* als die Töne des Roth und Violett.

Farbe	Wellenlänge	Compl. Farbe	Wellenlänge links	Wellenlänge rechts
Roth	$C = 655{,}9$	Blaugrün	487,5	486,5
Violett	$B = 422{,}5$	Gelb	559,1	560,8

Diese Werthe[1]) weichen beträchtlich von den Messungen des Hrn. Helmholtz[2]) ab und bedingen demgemäſs eine etwas andere Lage des Weiſs in der Tafel für meine Augen.

Aus den discutirten ausgezeichneten Punkten der Farbencurve und unter Berücksichtigung der Angaben des Hrn. Helmholtz über die relative Sättigung der Farben suchte ich in Fig. 4 Taf. III die wahrscheinlichste Form dieser Farbentafel zu geben. Als genau ist in ihr jedoch nur die

1) Nach den Bestimmungen des Hrn. Ångström (*Recherches sur le spectre solaire*), die ich zu meinem Bedauern erst nach Abschluſs der vorliegenden Arbeit kennen lernte, ergeben sich die obigen für die Farbenmischung charakteristischen Wellenlängen in Zehnmilliontel Millimetern:

1. Grün, eine Sättigungsabnahme bedingend:
   untere Gränze $b_1 - b_4$ 5183,1 – 5166,9
   obere Gränze F 4860,7.
2. Grün, gleiche Sättigungsverminderung nach beiden Seiten bedingend:
   sichtbare Linien (vergl. S. 430)
   5017,6 5040,1 und 5041,2 5098,1
   5026,4 5049,3 und 5051,0 5107,0
   wahrscheinlicher Werth 5062,3.
3. Complementärfarben
   zu Roth $C = 6562{,}1$ 4875,3 4865,5
   zu Violett $B = 4226{,}4$ 5593,1 5608,9.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 15. Optik S. 277.

Natur des geometrischen Ortes der Farben von C bis b und von B bis F, sowie der gesättigten Purpurtöne anzusehen; die relativen Lagen aller Farben zu einander und zu Weifs sind rein geschätzt. Eben deswegen können auch die strenge geforderten Reductionen der Ort des Blaugrün und des brechbaren Endes des Spectrum hier von keiner weitern Bedeutung seyn. Die Verschiedenheit der Tafeln für meine beiden Augen sind nur gering; sie ergeben sich leicht aus den Unterschieden der Complementärfarben, die für das linke Auge eine kleine Verschiebung des Ortes des Weifs gegen die blauen Töne hin verlangen. —

Hr. Maxwell[1]) hat seine Farbentafel nach dem allgemeinern Princip, welches die Intensitäten der Grundfarben für willkürlich erklärt, construirt; demgemäfs mufste die Gestalt jener Tafel eine andere seyn als die der oben abgeleiteten, insbesondere sind am violetten Ende alle Farbentöne sehr zusammengedrängt. Abgesehen hievon hat nun zwar die Tafel des Hrn. Maxwell mit der obigen das gemeinsam, dafs auch sie für die Orte zweier Gruppen von Spectralfarben zwei Gerade aufweist. Wesentlich verschieden sind aber die Orte des äufsersten Roth und des Indigo in der Nähe einer Geraden, welche das brechbarste Roth mit dem brechbarsten Cyan verbindet. Die Complementärfarben fallen ganz anders aus als die Messungen des Hrn. Helmholtz. Der die Geraden verbindende Bogen hat eine weniger brechbare Lage im Spectrum relativ zu dem oben bestimmten. Es ist weder möglich, die Ursachen dieser Unterschiede alle in individuelle Eigenthümlichkeiten der Augen zu verlegen, noch, sie in etwaiger Verschiedenheit der Vollkommenheit der Versuche zu suchen. Die Differenzen der Tafeln müssen also auf einer wesentlichen Verschiedenheit der beiden Bestimmungen beruhen.

So viel ich übersehe, kann diese nur die seyn: Hr. Maxwell hat seine Tafel aus quantitativen Bestimmungen von Lichtstärken berechnet, während die oben gegebene aus qualitativen Versuchen gefolgert ist. Daraus folgt zunächst,

1) *Phil. Trans.* 1860 *p.* 57.

dafs ebensowohl Fluorescenz und Absorption im Auge, als Absorption in Prismen und Linse auf die Resultate seiner Messungen von Einflufs seyn mufsten. Fluorescenz ist im Violett und Indigo durchweg und bei gröfseren Intensitäten auch im Cyanblau wohl zu berücksichtigen. Absorption mufste für dieselben Strahlen, die Fluorescenz erregen, für das Blaugrün im gelben Flecke und für das brechbarere Ende des Spectrum in Prismen und Linse vorhanden seyn. Nun erfolgt allerdings die Absorption proportional der Stärke des auffallenden Lichtes, und die Einheiten der Grundfarben sind willkürlich wählbar. Daher konnten Absorptionserscheinungen von keinem wesentlichen Einflusse auf die Construction seyn. Anders aber die Fluorescenz. Berücksichtigt man diese, so ordnen sich die Orte des Indigo in die Fortsetzung des geometrischen Ortes der Töne von Grün bis Cyan. Nach den Maxwell'schen Tafeln wäre das Indigo im spectralen Sättigungsgrade mischbar aus brechbarerem Roth und brechbarstem Cyan. Ich habe diesen Versuch mit besonderer Sorgfalt angestellt; es gelang mir aber nie, auch nur annähernd jenen Sättigungsgrad zu erreichen. Vielleicht ist in den Abweichungen, welche die Töne beider Enden des Spectrum zeigen, auch die von Hrn. Maxwell selber angedeutete Unsicherheit der Bestimmung zu berücksichtigen; diefs dürfte namentlich für den in seinen beiden Tafeln auffallend schwankenden Ort des äufsersten Roth gelten.

3. Zur physiologischen Farbentheorie.

Die Bestimmung der physiologischen Grundfarben hat eine Eigenschaft des Auges zum Angelpunkt; sie verlangt daher eine Variation dieser Eigenschaften und kann unter Voraussetzung constanter physiologischer Zustände des Auges nie gewonnen werden. Daraus folgt, dafs aus den Mischungsversuchen für das normale Auge allein eine Bestimmung der Grundfarben strenge gar nicht möglich ist. In dem besonderen Falle aber, wo die Existenz dreier einfacher Farben sich aus denselben ergiebt, sind mit grofser

Wahrscheinlichkeit diese auch als die Grundfarben anzusehen. Denn ist die thatsächliche sensorielle Zusammensetzung der Farben aus drei Grundfarben nachgewiesen und lassen sich in Wirklichkeit durch Mischung dreier bestimmter Farben die übrigen erhalten, so ist die einfachste Annahme die, dafs jene subjective Zusammensetzung diese objectiv möglich sey; und wenn in Wirklichkeit gewisse Empfindungen nie durch Zusammensetzung erhalten werden können, so berechtigt Nichts anzunehmen, dafs sie zusammengesetzt sind. Bindend ist freilich dieser Schlufs nicht; auch bei Voraussetzung einfacher Farben könnten immer noch drei Grundfarben angenommen werden, welche gesättigtere Abstufungen solcher Farben wären, die sich aus jenen mischen lassen.

Einfache Farben stellten sich oben zwar nicht in voller Strenge, aber doch angenähert heraus. Aus den Mischungsversuchen folgt daher jetzt mit grofser Wahrscheinlichkeit, *dafs die physiologischen Grundfarben Roth, Grün* ($\lambda = 506{,}3$) *und Violett sind.* Die Sättigungsverminderung, welche das Grün in allen Mischungen bedingt, verlangt aber, dafs die Grundfarbe Grün gesättigter sey als das Grün des Spectrum. Die Aenderung des Tones jeder Farbe bei sehr vermehrter Intensität des Lichtes, Ermüdungserscheinungen und gewisse Beobachtungen an Farbenblinden fordern aufserdem, dafs alle drei Grundfarben wesentlich gesättigter seyen als das Roth und Violett des Spectrum und jenes schon gesättigtere Grün.

Die Annahme von Roth und Grün als Grundfarben ist mit den aus der Untersuchung Farbenblinder gewonnenen Resultaten in voller Uebereinstimmung. Die dritte Grundfarbe ist durch solche Untersuchungen nicht ermittelt; die Santoninerscheinungen, die einen Ersatz dafür bieten möchten, können, wie Hr. Hüfner[1]) gezeigt hat, auf eine Lähmung Violett empfindender Fasern zurückgeführt werden. Dafs Violett und nicht Blau als dritte Grundfarbe erscheint, hat insofern etwas Auffallendes, als die erstere Empfindung sich schon wieder dem Roth nähert. In dem Umstand aber,

1) Archiv f. Ophthalmologie XIII. 2. 309.

dafs die Schwingungszahl der violetten Strahlen ungefähr die doppelte ist von der des Roth, die Ursache eines Mitschwingens der rothen Fasern bei dieser Wellenlänge und darum einen Wahrscheinlichkeitsgrund für das Blau als dritte Grundfarbe zu sehen, scheint mir den experimentell begründeten Ansichten über das Wesen der Nervenerregung zu widersprechen. Keine der Grundfasern schwingt für die tiefere ultrarothe Octave mit; und wie die Consequenzen der Theorie des Mitschwingens mit den Thatsachen stimmen, ist oben angedeutet. Neben Roth und Grün ist Violett von den Begründern der Theorie, Young und Helmholtz, Blau von den HHrn. Maxwell und Fick angenommen worden [1]).

Aus der Farbentafel läfst sich das Curvensystem ableiten, welches die Vertheilung der Erregung in den drei Fasergattungen (oder die relativen Intensitäten der drei verschiedenen Erregungsprocesse in derselben Faser) als Function der Wellenlänge im Spectrum darstellt; es mufs dabei die Gesammterregung für alle Farbentöne als constant angenommen werden. Abstrahirt man zunächst von der unbekannten Differenz der Sättigung, welche die Grundfarben Roth und Violett gegenüber den entsprechenden Spectralfarben und die Grundfarbe Grün relativ zu dem Grün zeigt, das eine dem Durchschnitte der Geraden *Cb* und *BF* der Tafel (Fig. 4 Taf. III) entsprechende Sättigung hat, so kann man den Verlauf dieser Curven bis auf die Lage der Abscisse annähernd angeben (Fig. 5). In den Tönen *C*, *Gr* und *B*, welche den Grundfarben entsprechen, mufs je eine der Fasern maximal erregt seyn; in *Gr* ist diese maximale Erregung aber verbunden mit einer kleinen Erregung der beiden andern Fasern. Für die Intervalle *Cb* und *BF* ist die Erregung wechselnd auf je zwei Fasern vertheilt, in dem Gebiete *bF* ist Erregung in allen dreien vorhanden. Unter Berücksichtigung jener Sättigungsdifferenz ist die Abscisse tiefer (nach *C′Gr′B′*) zu verlegen und die Curve des Roth und Violett

1) Young, *Lectures I*, *p.* 429.
Helmholtz, Optik S. 291.
Maxwell, *Trans.* 1860 *p.* 78.
Fick, Anat. u. Phys. d. Sinnesorg. S. 292.

von den Punkten *b* und *F* an, wo sie in die Richtung *CB* übergehen, über die übrigen Töne des Spectrum zu verlängern.

Dieses Curvensystem ermöglicht die Ableitung eines zweiten, welches die Vertheilung der elementaren Empfindungsintensitäten bei constanter Gesammterregung für die verschiedenen Farbentöne des Spectrum darstellt. Die Untersuchungen der HHrn. Fechner und Fick machen es nämlich höchst wahrscheinlich, dafs die Abhängigkeit, in welcher die Empfindungsintensität von der Nervenerregung steht, eine logarithmische Function ist. Diese müfste zwar für die verschiedenen Fasergattungen der Retina von verschiedenem Grade seyn; doch mag hievon, da die Verhältnisse ja alle nur geschätzte sind, abgesehen werden. Für die mittleren Grade der Gesammterregung nehmen dann die Curven für die elementaren Empfindungen ungefähr die in Fig. 6 Taf. III gegebene Form an und die jedesmalige Summe der elementaren Empfindungen wird durch die stärker gezeichnete Curve angedeutet. Für eine bestimmte Gesammterregung nimmt diese Summe also für die Grundfarben die kleinsten, für Gelb und Blau die gröfsten Werthe an.

Diefs führt nun auf einen fundamentalen Punkt der Theorie. Wenn auch nicht gerade angenommen werden darf, dafs die Intensität der Farbenempfindung gleich sey der Summe der Intensitäten der elementaren Empfindungen, so ist es andererseits doch unwahrscheinlich, dafs diese sehr verschiedenen Summen derselben Farbenintensität entsprechen. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, dafs mit der Summe der elementaren Empfindungsintensitäten auch die Intensität der Farbe wächst. Dann läfst sich die gefundene Beziehung auch so aussprechen: Für eine bestimmte Gesammterregung ist die Intensität der Farbenempfindung (die Helligkeit) für die Grundfarben die kleinste, für Gelb und Blau die gröfste. Diefs entspräche der punktirten Linie der Fig. 6 Taf. III.

Umgekehrt mufs jetzt für eine gegebene Intensität der Empfindung (Helligkeit) die gröfste Erregung stattfinden,

wenn sie einer Grundfarbe angehört, kleinere, wenn sie gemischten zukommt. Wenn die Erregung nur in einer Grundfarbe stattfindet, ist die Empfindung am schwächsten, wenn sie auf zwei gleichmäfsig vertheilt ist, ist letztere am gröfsten. Auf alle drei Fasern ausgedehnt folgt für das Weifs, dafs es bei einer gegebenen Intensität die kleinste Gesammterregung erfordert.

Es ergeben sich hieraus einige interessante Consequenzen. Bei intermittirender Beleuchtung z. B. mufs für das Zustandekommen einer gleichmäfsigen Empfindung die Summe der Dauer eines hellen und dunkeln Sectors, gleiche Helligkeit vorausgesetzt, für die Grundfarben die gröfste seyn. Die positiven Nachbilder der Grundfarben müssen am längsten dauern. Wenn die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Nervenerregung mit der Gröfse der letzteren wächst, so mufs eine Mischfarbe *cet. par.* eine gröfsere Zeit für die Wahrnehmung erfordern, als die Grundfarben. Die experimentelle Untersuchung dieser Punkte mufs rückwärts Licht auf die gemachte Hypothese werfen.

Aehnliche Bemerkungen lassen sich über die Beziehungen zwischen Reiz und Empfindung anstellen; hier finden die Entwickelungen, die Hr. Fechner über die Vertheilung der Empfindungsintensitäten macht [1]), Anwendung. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dafs die Constanten in den Functionen, welche die Abhängigkeit der Erregung vom Reiz ausdrücken, für die verschiedenen Fasergattungen sehr verschieden ausfallen müssen [2]).

1) Fechner, Psychophysik Bd. II, S. 68.

2) In meiner Mittheilung der obigen Versuche im Archiv für Ophthalmologie hatte ich versucht, die Farbentafel als ein Abbild der Mannigfaltigkeit der Farben aufzufassen. Diese Art ihrer Darstellung schien sich mir deshalb zu empfehlen, weil die Beziehungen der Farben dann in leicht übersehbaren Constructionen vorlagen. Sie verlangt aber, dafs als Helligkeit der Farben die subjective eingeführt werde, was dem Begriff der Farbentafel, der objective Helligkeiten voraussetzt, widerspricht. Letztere mufs gerade nach dem Vorgange des Hrn. Maxwell aus den objectiven Lichtmengen bestimmt werden.

V. *Ueber die ungehinderte Drehung der beweglichen Leiter und des Solenoïds am Ampère'schen Gestell; von Dr. Georg Krebs in Wiesbaden.*

Wenn man einen beweglichen Leiter in der Form (Fig. 1 und 2 Taf. IV), wie sie gewöhnlich in den physikalischen Lehrbüchern angegeben wird (Pouillet-Müller, Wiedemann, Frick etc.) an das Ampère'sche Gestell (Fig. 3) ebenfalls in der Form, wie sie in den physikalischen Lehrbüchern angegeben zu werden pflegt, hängt, so stellt sich, nachdem durch Einleiten eines elektrischen Stromes der Leiter seine ostwestliche Stellung angenommen, beim Umkehren des Stromes der höchst unangenehme Uebelstand heraus, dafs der Leiter sich immer so dreht, dafs er an den horizontalen Armen *pq* und *mn* des Gestelles (Fig. 3) widerstöfst; man mufs ihn aus- und auf der andern Seite wieder einhängen, wenn er seine ostwestliche Stellung soll einnehmen können. Kehrt man abermals den Strom um, so zeigt sich derselbe Uebelstand von Neuem.

Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, dafs die horizontalen Arme *mn* und *pq* des Ampère'schen Gestells entweder von Süd nach Nord, oder von Nord nach Süd gerichtet sind.

Dafs der bewegliche Leiter wirklich die vorhin angegebene Drehung bei der Umkehrung des Stromes machen müsse, läfst sich leicht aus der Theorie ableiten.

Der Erdstrom *ef* (Fig. 4 Taf. IV), welcher von Ost nach West geht, wird als so weit von dem beweglichen Leiter *abcd* angenommen, dafs die Einwirkungen desselben auf die horizontalen Arme *ad* und *bc* einander aufheben [1]). Ist der Leiter in seiner richtigen Stellung (2), so herrscht *stabiles* Gleichgewicht: der Leiter kehrt wieder in diese

1) Wiedemann, Lehre vom Galvanismus, II. Band, 1. Abtheilung, S. 56 u. f.

seine Stellung zurück, wenn er aus derselben gebracht wird; denn der Erdstrom sucht die eine verticale Seite *cd* des Leiters nach Osten, die andere verticale Seite *ba* aber nach Westen zu bewegen. Es wirken also an den Seiten *cd* und *ba* zwei gleiche und ungleichsinnig parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Aufsen gerichtet sind. Befindet sich nun der Leiter genau in der Ebene von Ost nach West, so fallen die zwei gleichen und entgegengesetzten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Wird aber der Leiter nach der einen oder der anderen Seite etwas aus seiner ostwestlichen Richtung gebracht, so bilden die zwei genannten Kräfte ein Kräftepaar und wirken jedesmal so, dafs sie den Leiter in seine ursprüngliche Stellung zurückzubringen streben; *das Gleichgewicht ist also stabil.*

Kehrt man jetzt den Strom in dem Leiter *abcd* um, fliefst er in demselben, wie in (1) angedeutet, so sucht der Erdstrom den einen verticalen Arm *cd nach Westen*, den andern *ba* nach Osten zu bewegen. An den Armen *cd* und *ba* wirken also zwei gleiche und ungleichsinnige parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Innen gerichtet sind. Steht der Leiter genau in der Richtung von Ost nach West, so fallen die Richtungen der zwei genannten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Bringt man aber den Leiter etwas aus seiner Lage heraus (indem man ihn um seine verticale Mittellinie dreht) einerlei ob nach der einen, oder der andern Seite, so bilden die zwei Kräfte ein Paar, welches den Leiter nicht wieder in seine ursprüngliche Richtung zurückzutreiben, sondern ihn in die entgegengesetzte zu bringen treibt: *das Gleichgewicht ist also labil.*

Zugleich erhellt, dafs wenn ein beweglicher Leiter bei labilem Gleichgewicht (1) genau in der Lage von Ost nach West sich befindet, er trotz seiner verkehrten Stellung in derselben verharrt und dafs es ihm gleichgültig ist, nach welcher Richtung er sich drehen soll, vorausgesetzt, dafs sonst keine Einwirkungen auf ihn stattfinden. Der geringste Stofs

nach rechts oder links bringt ihn aus seinem falschen Gleichgewicht und er vollführt *nach der Seite hin, nach welcher er aus seiner Gleichgewichtslage gebracht worden*, eine Drehung um 180°. Anfänglich freilich, wenn er sich erst um wenig aus seiner labilen Gleichgewichtslage entfernt hat, ist die Drehkraft sehr gering, das Moment des Paares ist sehr klein; erst allmählig wird dasselbe gröfser und erlangt sein Maximum, wenn sich der Leiter um 90° gedreht hat, worauf es wieder abnimmt, um in der gerade entgegengesetzten Lage gleich Null zu werden. Zugleich tritt in dem Moment, wo die Drehung 90° erreicht hat, der Uebergangspunkt ein, wo das Einwärtswirken des Kräftepaars in ein Auswärtswirken übergeht.

Befindet sich also ein beweglicher Leiter *abcd* (Fig. 5 Taf. IV) am Ampère'schen Gestell im stabilen Gleichgewicht und kehrt man nun den Strom im Leiter um, so kann der Erdstrom gar keine Drehung bewerkstelligen, wenn der Leiter *genau* von Ost nach West steht. Nun stellt sich aber der Leiter nie genau von Ost nach West und zwar aus dem Grunde, weil der im Ampère'schen Gestell kreisende Strom eine Einwirkung auf denselben ausübt. Wie aber ist diese Einwirkung beschaffen? Die horizontalen Arme *mn* und *pq* des Gestells haben die Richtung von Süd nach Nord (oder umgekehrt) und es steht die Ebene des Leiters, wenn sie genau von Ost nach West geht, auf der Richtung der Arme *mn* und *pq* senkrecht; die zwei verticalen Arme *ad* und *bc* erfahren demnach von Seiten der verticalen Stangen *v* und *t* keinerlei Einwirkung, denn sie sind nahezu gleichweit von ihnen entfernt. Auch kann man annehmen, dafs die Einwirkung des Armes *mn* gegen die des Armes *pq* verschwinde, so dafs im Wesentlichen nur die Einwirkung von *pq* auf *ab* zu beachten ist.

In der normalen Lage nun — im stabilen Gleichgewicht — sucht der Strom in *pq* (Fig. 6) den Arm *ab* in der Richtung des Pfeiles zu drehen, in dem sich die Ströme in *ab* und *pq* einander parallel zu stellen suchen; daher kann sich denn auch der bewegliche Leiter nie genau von

Ost nach West stellen; er dreht sich mit dem Ende *b*, so lange nach Süden (in die Lage *b'a'*), bis das Kräftepaar, welches in Folge des Erdstromes an dem Leiter wirkt, vereint mit der Reibung, dem Kräftepaar, welches in Folge der Einwirkung des in *pq* laufenden Stromes auf *ba* wirkt, das Gleichgewicht halten kann.

Kehrt man jetzt den Strom in dem beweglichen Leiter um, so dreht sich *ba* in der Richtung des Pfeiles (Fig. 7 Taf. IV) weiter um, denn 1) sucht sich der Strom in *ba* dem in *pq* gleichsinnig parallel zu stellen und 2) dreht sich bei labilem Gleichgewicht der Leiter nach der Richtung, nach welcher er aus seiner Gleichgewichtslage gebracht worden. Nun stehen aber die umgebogenen Enden des Leiters nach Westen (Fig. 5 Taf. IV) und es muſs deshalb der Leiter bei seiner Drehung nach Südwesten gegen die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells anstoſsen, so daſs er seine Drehung nicht vollführen kann.

Wird nun der Leiter aus- und auf der andern Seite eingehängt, so stellt er sich jetzt so, daſs er wieder nicht genau von Ost nach West steht (Fig. 8 Taf. IV), sondern daſs *b* in die Lage *b'* (etwas nach Süden) zu liegen kommt. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 9 Taf. IV), so wirken der Erdstrom und der Strom in *pq* vereint und bringen eine Drehung des Leiters in der Richtung des Pfeiles zu Wege, wobei der Leiter abermals widerstöſst und seine Drehung nicht ausführen kann.

Daſs ein beweglicher Leiter seine Drehung bei der Umkehrung des Stromes nicht ausführen kann, ist höchst lästig und es fragt sich nun, wie dieſs zu vermeiden sey. Hierzu bedarf es nur einer sehr einfachen Umänderung des beweglichen Leiters: man biegt die Drahtenden nach der entgegengesetzten Seite (Fig. 10 Taf. IV) und zwar das kleinere um das gröſsere herum, so aber daſs es dasselbe nicht berührt.

Daſs ein solcher Leiter sich stets so dreht, daſs er seine halbe Umdrehung bei der Umkehrung des Stromes ohne

anzustofsen vollführen kann, wird aus dem Nachstehenden leicht klar werden.

Wird unser Leiter an das Ampère'sche Gestell gehängt und der Strom, wie Fig. 11 Taf. IV zeigt, eingeleitet, so stellen sich die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten; doch steht der Leiter auch hier nicht *genau* von Ost nach West: er stellt sich so, dafs *b* etwas nach Süden, in die Lage *b'*, rückt (Fig. 12 Taf IV) — der untere Arm *pq* des Ampère'schen Gestells sucht die Seite *ab* so zu stellen, dafs der Strom in beiden gleichsinnig parallel läuft. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 13 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint auf den Leiter so, dafs *b* nach Süden zu geht, die Umdrehung also in der Richtung des Pfeiles erfolgt; und da die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten stehen, so ist eine halbe Umdrehung ohne Anstofs ausführbar. Schliefslich nimmt der Leiter eine solche Stellung an, dafs die Umbiegungen der Drahtenden nach Westen stehen und der Strom in *pq* und *ab* so läuft, wie Fig. 14 Taf. IV angiebt. Allein auch hier stellt sich der Leiter nicht genau von Ost nach West; *ab* rückt in die Lage *a'b'* und kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 15 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint so, dafs sich der Leiter in der Richtung des Pfeiles umdreht. Auch diese Umdrehung ist ohne Anstofs ausführbar.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells nicht von Süden nach Norden, sondern von Norden nach Süden stehn.

Der Versuch bestätigt das Gesagte vollkommen.

In ähnlicher Art kann man auch Solenoïde construiren, welche sich immer so drehen, dafs sie nicht an den horizontalen Armen des Ampère'schen Gestells anstofsen.

Fig. 16 Taf. IV zeigt ein solches Solenoïd. Der horizontale Querarm *ab* steht etwa 3'' (obwohl auch schon 2'' genügen) über den Windungen, welche beliebig rechts oder links gewunden seyn können, jedoch so, dafs ihre Ebenen auf der Axe des Solenoïds möglichst senkrecht stehen. Das

kleinere Ende *rs* biegt sich um das gröfsere *uv* so herum, dafs es dasselbe nicht berührt, wobei es einerlei ist, ob die Drahtenden *rs* und *uv* von *a* nach *b*, oder umgekehrt gerichtet sind. Wird das Solenoïd an das Ampère'sche Gestell gehängt, so mufs der horizontale Querdraht *ab* des Solenoïds dicht unter dem unteren horizontalen Arm *pq* des Ampère'schen Gestells hergehen. Selbstverständlich mufs das Ampère'sche Gestell so gerichtet werden, dafs seine horizontalen Arme entweder von Ost nach West, oder von West nach Ost gehen, resp. auf der Richtung der Declinationsnadel senkrecht stehen.

Die Einwirkung des in *pq* fliefsenden Stromes auf den im Querdraht *ab* fliefsenden verhindert nun, dafs die Axe des Solenoïds genau die Richtung der Declinationsnadel einnimmt, ganz so, wie diefs bei den beweglichen Leitern auseinandergesetzt worden. Wird jetzt der Strom umgekehrt, so tritt labiles Gleichgewicht ein und das Solenoïd dreht sich nach der Seite hin um 180°, nach welcher es bereits durch die Einwirkung von *pq* auf *ab* verschoben gewesen ist. Diese Drehung erfolgt aber, wie aus dem in Betreff der beweglichen Leiter Gesagten hervorgeht, stets so, dafs das Solenoïd seine halbe Umdrehung ohne Anstofs vollführen kann.

Hiermit soll aber nicht gesagt seyn, dafs es nicht auch andere Solenoïde gäbe, welche sich ohne anzustofsen drehen. Man kann z. B. den Strom im Arm *pq* auf die Windungen selbst in geeigneter Weise einwirken lassen. Dabei darf man den horizontalen Querdraht *ab* natürlich nicht über den Windungen herführen, sondern man mufs ihn durch die Axe des Solenoïds gehen lassen, wie diefs ja auch häufig geschieht. Nach meinen Versuchen aber ist diese Methode weniger zuverlässig, weshalb ich die vorhin erklärte Einrichtung vorziehen möchte.

VI. *Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von R. Lüdtge.* [1])

Die Capillaritäts-Theorie weist nach, dafs die mannigfachen Erscheinungen, welche ihrem Gebiete angehören, zurückzuführen sind auf Molecular-Kräfte, welche, wenn auch im Innern einer Flüssigkeit thätig, doch nur in einer dünnen Oberflächenschicht derselben Bewegungs- und Spannungs-Wirkungen hervorzubringen im Stande sind.

Es ist klar, dafs deshalb diese Erscheinungen unabhängig seyn werden von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, an deren Oberfläche sie stattfinden, so fern dieselbe nur gröfser ist, wie der Wirkungsradius jener Molecular-Kräfte. So lange man denselben als verschwindend klein betrachtete, war es erlaubt, diese Unabhängigkeit als vollkommen anzunehmen und z. B. bei der Spannung flüssiger Lamellen die Dicke derselben aufser Acht zu lassen. Dieser Standpunkt ist wesentlich verrückt worden, seitdem neuere Untersuchungen, besonders eine interessante Arbeit des Hrn. Quincke [2]) dargethan haben, dafs der Wirkungsradius, wenn auch eine geringe, so doch merkliche Gröfse ($\frac{1}{50000}^{mm}$) besitze; es erscheint nothwendig, die Capillaritäts-Erscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, so fern dieselbe geringer ist als die Gröfse des Wirkungsradius aufzufassen und in Bezug auf die Lamellartheorie insbesondere treten zwei Fragen in den Vordergrund. Erstens, bis zu welcher Gränze es erlaubt sey, die Spannung der Lamellen als unabhängig von ihrer Dicke zu betrachten und zweitens, in welcher Weise sich über diese Gränze hinaus der Einflufs der Dicke der Lamelle auf die Spannung derselben äufsert. Die Theorie, um auch diese zu erwähnen,

1) Diese Untersuchung ist im physikalischen Laboratorium des Hrn. G. Magnus angestellt.

2) Ueber die Entfernung, in welcher die Molekular-Kräfte der Capillarität noch wirksam sind. Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 402.

macht wahrscheinlich, und Plateau hat die Folgerung ausgesprochen, dafs die Spannung einer Lamelle bei geringerer Dicke selbst geringer werde, da die Anzahl der wirkenden Molecüle selbst eine geringere sey. Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, beide Fragen auf dem Wege des Experiments zu erledigen.

Wenn man die beiden kreisförmigen Oeffnungen einer cylindrischen Röhre durch ebene Lamellen schliefst, was leicht in der Weise zu bewirken ist, dafs man den ganzen Rand der Oeffnung mit einer schon gebildeten ebenen Lamelle von etwas gröfserem Umfang in Berührung bringt und man bläst Luft in den jetzt geschlossenen cylindrischen Raum, entweder durch ein Ansatzrohr oder durch eine Glasröhre mit zugespitztem Ende, das direct durch eine der Lamellen in den Cylinder gesteckt wird, so werden sich die vorher ebenen Lamellen aufblähen, durch die Vermehrung des Luftdruckes im Innern Lamellen bilden, die fast genau Kugelcalotten sind. Wenn beide Calotten gleiche Spannung besitzen, werden auch ihre Radien einander gleich seyn müssen, da, wie Dupré gezeigt hat, wenn P den Druck der inneren Luftmasse, t die Spannung und r den Radius der Kugelflächen bezeichnet, $P = \frac{4t}{r}$ ist. Für beide Lamellen hat aber P dieselbe Gröfse, t wird als gleich vorausgesetzt, also mufs auch r in beiden gleich seyn. Ist aber nur P für beide Lamellen gleich, t dagegen verschieden, bildet man also die eine Lamelle aus Seifenlösung, so wird, da ..t für Saponinlösung bedeutend gröfser ist, als für Seifenlösung in demselben Maafse die Saponincalotte weniger gekrümmt erscheinen als die Seifencalotte.

Wenn man beide Lamellen aus derselben Flüssigkeit bildet, so werden im Allgemeinen beide Calotten auch denselben Radius haben. Aeufsert aber die Dicke der Lamellen einen Einflufs auf ihre Spannung, so wird es sich ereignen können, dafs, obgleich aus derselben Flüssigkeit bestehend, dennoch beide Calotten verschiedene Krümmung besitzen, wenn sie nämlich verschieden dick sind und es

wäre möglich, nicht allein diesen Einflufs der Dicke nachzuweisen, sondern ihn auch zu analysiren, da die weniger gekrümmte Lamelle die stärkere Spannung besitzen mufs.

In der That ist ein solcher Einflufs der Dicke leicht auf diese Weise darzuthun: Man lasse zu diesem Zweck zwischen der Bildung der beiden Lamellen einige Zeit verstreichen, so dafs, wenn die zweite hervorgebracht wird, die erste bereits durch die Ordnung ihrer Farben anzeigt, dafs ihre Dicke eine sehr geringe geworden ist; wenn man nun Luft in den Cylinder bläst, so werden stets die beiden Calotten verschiedene Krümmung zeigen und zwar ist die der letzt gebildeten Lamelle die gröfsere, d. h. ihre Spannung die geringere, während die dünne Lamelle geringere Krümmung, gröfsere Spannung zeigt.

Diese Thatsache tritt sehr deutlich ein, wenn man zwischen der Bildung beider Lamellen längere Zeit verstreichen läfst, aber selbst, wenn man die zweite Lamelle fast unmittelbar nach der ersten bildet, ist die Verschiedenheit der Krümmung stets in derselben Hinsicht nachweisbar, dafs nämlich die zuerst gebildete Lamelle weniger gekrümmt ist, als die letzt gebildete, woraus nicht allein hervorgehen würde, dafs bei geringerer Dicke die Spannung eine gröfsere wird, sondern auch, dafs fast unmittelbar nach der Entstehung einer Lamelle sich dieser Einflufs der Dicke auf ihre Spannung zeigt, dafs mithin die Dicke der Lamellen fast immer kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius, der letztere also entgegen früheren Annahmen, eine sehr merkliche Gröfse besitzen mufs. Diese Versuche sind sowohl mit Glas- als Metallcylindern, sowohl mit Seifenlösung, als mit Quillaja-Decoct angestellt worden, und wenn auch keine genaue Messungen zweckmäfsig erschienen, so ergab die Beobachtung für einen Versuch mit Seifenlösung, dafs während 5 Minuten die Spannung von 2,8 auf 2,84 gestiegen war.

Man könnte dieser Methode den Einwurf machen, dafs dieselbe andere störende Elemente mit einschliefse, dafs die

hygroskopische Eigenschaft des Glycerins, das der Plateau'schen Seifenlösung beigesetzt ist, mit der Zeit die Spannung einer Lamelle schon an und für sich vergröfsern müsse, dafs daher die beiden Lamellar-Calotten sich nicht blos in Bezug auf ihre Dicke, sondern auch in Bezug auf ihren Wassergehalt unterschieden haben, da sie verschieden lange Zeit der feuchten Atmosphäre ausgesetzt waren. Dieser Einwurf aber würde einerseits die ähnlichen Versuche mit Quillaja-Decoct unberührt lassen, andererseits ist es leicht, sich des gewonnenen Resultates noch durch andere Versuche zu versichern.

Wenn man auf eine Lamelle einen dünnen biegsamen Faden legt und zerstört die Lamelle auf der einen Seite des Fadens oder ersetzt sie durch eine Lamelle von geringerer Cohäsion, so wird in beiden Fällen, wie ich ausführlicher in einer früheren Untersuchung [1]) gezeigt habe, der Faden sich convex und kreisförmig nach der Lamelle mit gröfserer Spannung ziehen. Die Form des Fadens, welcher zwei Lamellen verschiedener Spannung trennt, giebt deshalb ein sehr empfindliches Mittel ab, zu erkennen, welche Lamelle die gröfsere Spannung besitzt. Bildet man in einem ebenen Drahtkreise eine Lamelle und neigt dieselbe etwas gegen den Horizont, so wird bald die Ordnung der Farben anzeigen, dafs die Lamelle oben dünner wie unten geworden ist; befestigt man nun einen dünnen Seidenfaden (am besten einfachen Coconfaden) mit beiden Enden am Drahtkreise, so dafs er in der Lamelle lose schwebt (Fig. 17 Taf. IV), so wird derselbe zuerst seiner Schwere gemäfs, die Form einer Kettenlinie annehmen, die ihre convexe Seite nach unten kehrt.

Es ist hierbei wohl zu bemerken, dafs ein solcher Faden und mag er noch so dünn seyn, nie eigentlich auf der Lamelle schwimmt, sondern dieselbe vollständig in zwei gesonderte Lamellen theilt, deren bewegliche Begränzung er bildet, eine Thatsache, die äufserlich durch den plötzlichen

1) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander, Pogg. Ann. 1869. Bd. 137, S. 362.

Sprung der Farben zu beiden Seiten des Fadens hervortritt. Und in der That, da auf der einen Seite des Fadens sich die obere dünne, auf der anderen die untere dicke Lamelle befindet, so erleidet derselbe eine eigenthümliche und interessante Veränderung seiner Form: An einer Stelle beginnt er langsam aus der Convexität nach unten in eine solche nach oben überzugehen (Fig. 18 Taf. IV), die von ihm gebildete Curve zeigt einen Wendepunkt, der Theil des Fadens, der seine convexe Seite nach oben kehrt, wird immer gröfser, der andere immer kleiner und das Spiel endigt damit, dafs der Faden fast genau halbkreisförmig seiner Schwere entgegen nach oben gekrümmt ist (Fig. 19 Taf. IV). Löst man nun das eine Ende des Fadens vom Drahtkreise und überläfst es den wirkenden Kräften, so zieht sich der Faden rasch noch weiter nach oben in die Lamelle hinein, deutlich die von der oberen Lamelle ausgeübte Spannung verrathend. Dieser Versuch ist leicht anzustellen, nur vermeide man eine zu grofse Dicke des Fadens und eine zu starke Neigung der Lamelle, weil in beiden Fällen die Schwere des Fadens eine störende Rolle spielt.

Ebenso wie durch die Neigung läfst sich noch auf andere Weise die Lamelle zu einer Seite des Fadens dünner als die zur anderen machen. Die einfachste Methode wäre vielleicht die, dafs man einen Faden, ihn lose mit beiden Händen haltend, mit einer ebenen horizontalen Lamelle in Berührung bringe, so dafs er die ganze Lamelle durchschneidet, ohne straff gespannt zu seyn.

Bewegt man nun den ganzen Faden senkrecht zu seiner Hauptrichtung, so wird die eine der beiden Lamellen gröfser, die andere kleiner, die erstere wird in Folge dessen dünner als die zweite. Der Einflufs dieser Verschiedenheit der Dicke zeigt sich dadurch, dafs der Faden kreisförmig convex nach der dünneren Lamelle hinein gekrümmt ist und löse ich das eine Ende des Fadens, sich noch weiter in diese hineinzuziehen bestrebt ist.

Aehnlich verhält sich ein Faden, der in Schleifenform (Fig. 20 Taf. IV) auf eine Lamelle gelegt ist, so zwar, dafs

man die Schleife beliebig zuziehen und lösen kann. Zieht man die Schleife zu, so wird die innere eingeschlossene Lamelle dicker seyn wie die äufsere ringförmige, die selbst wegen ihrer jetzt gröfseren Ausdehnung dünner geworden ist; die Schleife nimmt genau Kreisform an und zeigt deutlich das Bestreben, sich zu erweitern.

Es werden sich noch viele Methoden ersinnen lassen, welche geeignet sind, die Lamelle auf einer Seite des Fadens dünner als die auf der anderen Seite zu machen; es genügt z. B. das Fortnehmen der Flüssigkeit der einen Lamelle mittelst eines Holzstäbchens; ebenso können diese Versuche sehr schön dadurch variirt werden, dafs man nicht ebene, sondern gekrümmte Lamellen, z. B. Blasen, Schraubenflächen usw., anwendet; es genüge hier, diese Versuche soweit beschrieben zu haben, als sie zur Herleitung unseres Satzes nothwendig erscheinen. Nur noch einen Versuch möchte ich erwähnen, der, wenn er auch in seiner Erklärung mit den obigen Erscheinungen übereinstimmt, doch bestimmt ist, eine Lücke in einer von mir in diesen Annalen veröffentlichten Untersuchung [1]) »Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander« auszufüllen. In jener Arbeit, welche die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer andern, z. B. des Oels auf Wasser, auf den Unterschied der Oberflächenspannungen der betreffenden Flüssigkeiten zurückführt, wird ein Versuch beschrieben, der mit dieser Ausbreitung im innigsten Zusammenhange steht, gleichsam den einfachsten Fall derselben bildet. Mit einer Lamelle oder einem Lamellar-System von Oel wird ein Tropfen Seifenflüssigkeit in Berührung gebracht; derselbe breitet sich zu einer kreisförmigen Lamelle innerhalb der Oel-Lamelle aus, und ersetzt diese endlich vollständig. Hr. van der Mensbrugghe, der diesen Versuch wiederholte, giebt an, dafs sich derselbe in gröfserem Maafsstabe mit Saponinlösung und Seifenwasser anstellen lasse; mich haben neuere Erfahrungen gelehrt, dafs noch besser mit Quillaja-Decoct und Seifenwasser zu operiren sey, da Quillaja-

1) Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 363.

Decoct einmal gröfsere Spannung wie Seifenwasser besitzt, dann aber auch fast ebenso gute Lamellen als dieses liefert.

Bei dieser Erscheinung nun tritt eine eigenthümliche Störung ein, wenn man auf eine recht grofse Quillaja-Lamelle nur sehr wenig Seifenwasser bringt, vielleicht nur so viel wie an der Spitze eines kleinen Haarpinsels adhärirt. Dieses Tröpfchen breitet sich zuerst ziemlich regelmäfsig innerhalb der Quillaja-Lamelle aus, bald aber wird die Geschwindigkeit der Ausbreitung geringer und endlich gleich Null, d. h. die Quillaja-Lamelle wird nicht vollständig verdrängt, sondern umgiebt ringförmig die im Innern kreisförmig schwebende Seifen-Lamelle. Die letztere ist nämlich jetzt, wie auch die Ordnung ihrer Farben zeigt, so dünn, dafs ihre Spannung gleich der der Quillaja-Lamelle geworden ist. Hieraus ist es auch klar, wenn auch vielleicht noch andere Ursachen hinzutreten, warum die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander auch nur eine begränzte ist, warum der Tropfen Oel, wenn er auf Wasser, der Tropfen Seifenwasser, wenn er auf Oel gebracht wird, die dargebotene Fläche meist nicht ganz und gar, sondern nur bis zu einem Umfange, der Gröfse des Tropfens entsprechend, überzieht.

Wenn es also erwiesen scheint, dafs die Spannung der Lamellen bei geringerer Dicke zunimmt, dafs die Lamellen fast augenblicklich nach ihrem Entstehen diesem Einflufs unterworfen sind, so bleibt eine Erscheinung zu erklären, die mit diesem Gesetze im scheinbaren Widerspruch steht, die Erscheinung nämlich, dafs eine Lamelle, besonders wenn sie gegen den Horizont geneigt ist, an verschiedenen Stellen verschieden dick seyn kann. In der That, in einer ebenen Lamelle sowohl wie in einem gekrümmten Lamellar-System müssen die tangentialen Kräfte an irgend einem Punkt im Gleichgewicht seyn; haben wir aber den einfachsten Fall, eine geneigte ebene Lamelle, so wäre die Spannung, die einen Punkt derselben nach oben zieht, gröfser als diejenige, die ihn nach unten zieht, da erstere einem dünneren Stück der Lamelle angehört als die letztere und die Spannung mit der Dünne wächst.

Wenn wir aber die wirkenden Kräfte näher untersuchen, so ist es eben nicht der Unterschied der Spannungen allein, welchen der Punkt unterworfen ist, und der folgend er freilich (wie in dem vorher erwähnten Versuche der Faden) nach oben wandern müfste, sondern es tritt die Wirkung der Schwere hinzu, diese zieht ihn nach unten und addirt sich zur Spannung des unteren Theiles der Lamelle. Gleichgewicht wird also seyn, wenn für jeden Punkt die Spannung der oberen dünnen Lamelle gleich ist der Summe aus der Schwere und der Spannung der unteren Lamelle.

Manchem Beobachter wird es aufgefallen seyn, und am klarsten tritt die Erscheinung hervor, wenn man das vergröfserte Bild einer geneigt stehenden Lamelle auf eine weifse Fläche projectirt, dafs die Theilchen der Lamelle nicht blos ihrer Schwere gemäfs eine Bewegung nach unten, sondern auch eine solche und zwar lebhaft nach oben zeigen. Diese letztere Bewegungen, die sonst ganz unverständlich seyn würden, beruhen eben auf jenem Unterschied der Spannungen der oberen Theile der Lamelle und der unteren, und ebenso wie ein Kampherstückchen auf Wasser im Spiel der Spannungs-Unterschiede an seinem Umfange die eigenthümlichen Bewegungen zeigt, so drehen und bewegen sich die einzelnen Theile einer Lamelle und geben zu jenen rasch wechselnden Farbenspielen Anlafs, wie sie die kleinste Lamelle sogar noch unter dem Mikroskop zeigt.

Ich werde nicht versuchen, mich hier schon auf eine Discussion des gefundenen Resultates einzulassen. Die Theorie schien dem Hauptgesetz gemäfs über die vollkommene Beweglichkeit der Flüssigkeiten, so wie den bisher bekannten Gesetzen der Molecularkräfte gemäfs das entgegengesetzte Resultat zu fordern; die Versuche sind unzweideutig und es bleibt übrig, die Theorie zu ergänzen. Ob die Entfernung der Theilchen bei einer dünnen Lamelle gleich der einen dickeren sey, oder ob sich nicht vielmehr eine dünne Lamelle immer mehr dem Zustande eines festen

elastischen Häutchens nähere, und die Theilchen sich mehr von einander entfernen, sind Fragen, die mit dem angeführten Gesetze in naher Verbindung zu stehen scheinen.

Sicher scheint jedoch, dafs die Erscheinungen, dafs Platten um so fester an einander haften, je dünner die zwischen ihm befindliche Flüssigkeitsschicht ist, dafs ferner Leim um so besser kittet, je dünner er zwischen die Holzstücke gebracht wird, auch mit dem obigen Versuche in nahem Zusammenhange stehen.

Fassen wir noch einmal zum Schlufs die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so scheint erwiesen:

1) Dafs eine Lamelle schon gleich nach ihrem Entstehen eine Dicke hat, die kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius der Molecularkräfte, dafs also die Spannung einer Lamelle keine Constante, sondern eine Function der Dicke ist.
2) Dafs die Spannung einer Lamelle zunimmt, wenn die Dicke abnimmt.

VII. *Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectral-Reactionen;* *von E. Cappel,*

Bergassessor.

Schon die Entdecker der Spectral-Analyse, Kirchhoff und Bunsen, wiesen in ihrer ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung [1]) darauf hin, dafs die Intensität der Spectren der Alkalien und alkalischen Erden mit der Steigerung der angewendeten Temperatur zunehme, ohne sich indessen ausdrücklich darüber auszusprechen, ob die vergröfserte Lichtstärke lediglich in der vermehrten

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161.

Flüchtigkeit dieser Metalle oder in der hierdurch verstärkten Empfindlichkeit der Spectralreactionen zu suchen sey.

Zur Entscheidung dieser Frage und um die Empfindlichkeitsgränze derjenigen Metalle zu bestimmen, über welche bisher zuverlässige Angaben nicht vorliegen, wurden die Salzlösungen der zu untersuchenden Metalle zwischen den Polen eines kleinen Stöhrer'schen Funkeninductors verflüchtigt, dessen secundäre Rolle eine Höhe von 20 und einen Durchmesser von 9 Cm. hatte und bei Erregung durch drei bis vier Grove'sche Becher einen Funken von $1\frac{1}{2}$ Cm. Länge zu liefern vermochte.

Als Elektroden erwiesen sich die von Al. Mitscherlich[1]) angegebenen Bündel aus feinen Platindrähten sehr zweckmäfsig, die ein leichtes und sicheres Aufsaugen der Probe gestatten und hierdurch das unter Einwirkung des Funkenstroms leicht eintretende mechanische Fortschleudern der Flüssigkeit verhindern. Die Reinigung dieser Platindrahtbündel, von denen der Bequemlichkeit halber stets eine gröfsere Anzahl vorräthig zu halten ist, wird am besten bewirkt, wenn dieselben als Anode eines schwachen galvanischen Stroms in verdünnte Säure getaucht werden.

Es scheinen sich nämlich bei der hohen Temperatur des elektrischen Funkens, namentlich in dem Falle der Anwendung von concentrirteren Lösungen, Legirungen von Platin und den betreffenden Metallen zu bilden, da weder eine lange und anhaltende Behandlung mit Säuren, noch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali das Spectrum von den Linien der angewandten Metalle, wohin übrigens nicht blos die eigentlichen Metalle, sondern diese im weitesten Sinne (z. B. Lithium) gehören, zu befreien vermag. Nach mehrstündiger Behandlng der Elektroden in der Zersetzungszelle des galvanischen Stromkreises erhält man jedoch gewöhnlich ein Spectrum von befriedigender Reinheit.

Sowohl das äufsere Aussehen der Spectren, wie direct angestellte Vergleiche ergeben, dafs für den beabsichtigten Zweck die Einschaltung einer Leidener Flasche in den in-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I, S. 456.

ducirten Draht nicht zweckmäfsig war. Die gesteigerte Lichtstärke der Metallinien wird in diesem Falle mehr wie compensirt durch die verstärkte Helligkeit des Hintergrundes, die äufserst zahlreichen und hellen Linien der atmosphärischen Luft und die Nothwendigkeit, unter diesen Verhältnissen die Millimeter-Scale des Spectroskops stark zu erleuchten. Es ist möglich, vielleicht sogar wahrscheinlich, dafs unter anderen Bedingungen und namentlich bei gesteigerter Leistungsfähigkeit des Inductors diese Verhältnisse andere werden; wenigstens scheinen die Angaben von Kirchhoff[1]) hierauf hinzuweisen.

Zur Bestimmung der Reactionsfähigkeit der einzelnen Metalle wurde dieselbe Methode angewendet, deren sich Kirchhoff und Bunsen[2]) beim Caesium und Rubidium bedienten. Von jedem Metallsalze und zwar gewöhnlich dem Chloride wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, deren Concentrationsgrad eine geometrische Reihe mit dem Exponenten 2 bildete, so dafs jede folgende Lösung den doppelten Verdünnungsgrad der vorhergehenden hatte. Mit diesen Lösungen wurden vermittels eines Platindrahtes, dessen Oehr einen etwa 1 Milligr. schweren Tropfen zu fassen vermochte, die negative Elektrode des Funkeninductors befeuchtet, und hierauf der Funkenstrom durch das Spectroskop analysirt, indem successive von den verdünnteren zu den concentrirteren Lösungen fortgeschritten wurde, bis die Linien des betreffenden Metalls, deren Lage für das benutzte Instrument vorher genau festgestellt war, deutlich erkannt wurden.

Bei den äufserst geringen Spuren, um deren Nachweisung aus einem sehr schnell vorübergehenden, häufig nur ein- bis zweimal stattfindenden Aufblitzen der betreffenden Spectrallinien es sich hier handelt, ist es von Wichtigkeit, bevor der Inductor in Thätigkeit gesetzt wird, das Auge vor das Ocular des Beobachtungsfernrohrs zu bringen. Ohne Beihülfe einer zweiten Person wird dieser Zweck erreicht,

1) Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum, 1. Th. S. 7.
2) Pogg. Ann. Bd. 113, S. 380.

wenn an die Spitze der Stahlnadel, welche in Verbindung mit einer verschiebbaren Metallkugel bei den Stöhrer'schen Apparaten die Bewegung des oscillirenden Ankers regulirt, ein dünner Faden befestigt wird, der von hier um die Inductionsrolle bis zur Hand des Experimentirenden reicht. Ein gelindes Anziehen des Fadens vermag dann den Inductor jeder Zeit in und aufser Thätigkeit zu setzen, während das Auge des Beobachters sich ununterbrochen vor dem Fernrohrocular befindet.

Die folgende Tabelle enthält als Resultate der angestellten Beobachtungen in der zweiten Columne die Minima der Gewichtsmengen, auf das betreffende Element in *metallischem* Zustande bezogen, welche die Gränze der Reactionsfähigkeit bezeichnen und in der dritten Columne diejenigen Linien auf die von Al. Mitscherlich angegebene Scale[1]) bezogen, welche bei dieser Gränze im Spectrum noch sichtbar waren. Die griechischen Buchstaben dieser Columne bezeichnen die identischen Linien der gewöhnlichen Flammenspectren.

Tabelle No. 1.

Name des untersuchten Metalls		Empfindlichkeit in Milligrammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
1.	Caesium	$\frac{1}{4000}$	α
2.	Rubidium	$\frac{1}{1000}$	α
3.	Kalium	$\frac{1}{400}$	α
4.	Lithium	$\frac{1}{40\,000\,000}$	α
5.	Baryum	$\frac{1}{900\,000}$	65
6.	Strontium	$\frac{1}{100\,000\,000}$	70. (δ)
7.	Calcium	$\frac{1}{10\,000\,000}$	41,6
8.	Magnesium	$\frac{1}{500\,000}$	98,5
9.	Chrom	$\frac{1}{4\,000\,000}$	99,1
10.	Mangan	$\frac{1}{200\,000}$	60,2
11.	Zink	$\frac{1}{600\,000}$	81
12.	Indium	$\frac{1}{90\,000}$	α

1) Pogg. Ann. Bd. 121, Taf. V und VI.

	Name des untersuchten Metalls	Empfindlichkeit in Milligrammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
13.	Kobalt	$\frac{1}{15\,000}$	32
14.	Nickel	$\frac{1}{600}$	108,3
15.	Eisen	$\frac{1}{26\,000}$	55
16.	Thallium	$\frac{1}{80\,000\,000}$	α
17.	Kadmium	$\frac{1}{18\,000}$	93,9
18.	Blei	$\frac{1}{20\,000}$	27
19.	Wismuth	$\frac{1}{70\,000}$	76,7
20.	Kupfer	$\frac{1}{20\,000}$	95. 97,5. 100
21.	Silber	$\frac{1}{12\,000}$	108
22.	Quecksilber	$\frac{1}{10\,000}$	53,4
23.	Gold	$\frac{1}{4000}$	80,2
24.	Zinn	$\frac{1}{17\,000}$	65.

Aus der zweiten Columne der vorstehenden Tabelle, in welcher die Reihenfolge der einzelnen Metalle nach ihrem chemischen Verhalten geordnet ist, läfst sich im Allgemeinen das Resultat ableiten, dafs die Empfindlichkeit der Spectralreactionen bei der Temperatur des benutzten Inductionsfunkens mit einem Minimum bei der Kaliumgruppe der Alkalien (Cae, Rb, Ka) beginnt, dann sehr schnell bei den alkalischen Erden und einem Theil der schweren Metalle steigt, um von da ab wieder langsam zu sinken, so dafs zum Theil die Reactionsfähigkeit auf den bei der Kaliumgruppe beobachteten Grad zurücksinkt. (Au.)

Aus der dritten Columne erhellt, dafs mit Ausnahme des Kupfers bei allen untersuchten Metallen *eine* specifisch charakteristische Linie das Maximum der Empfindlichkeit repräsentirt.

Hinsichtlich einzelner Metalle ist Folgendes zu bemerken. Eine Prüfung der Natriumverbindungen auf dem gewählten Wege war aus bekannten Gründen nicht möglich; nur im Allgemeinen konnte aus der Beschaffenheit des Spectrums der Schlufs gezogen werden, dafs die Empfindlichkeit der Natriumreaction bei der Temperatur des Inductionsfunkens wahrscheinlich gröfser ist, wie in der Bunsen'schen Gas-

flamme. Das Natrium würde daher in spectraler Beziehung der Gruppe des Lithiums, nicht der des Kaliums beizuzählen seyn.

Hinsichtlich der Kalkverbindungen stellen sich bei der Temperatur des Inductionsfunkens ähnliche Schwierigkeiten ein, wie sie für das Natrium schon in den Flammenspectren auftreten. Reines destillirtes Wasser, welches nur kurze Zeit mit Glasgefäfsen in Berührung gewesen ist, zeigt fast immer die charakteristische Linie 41,6, welche identisch ist mit der einzigen *Metall* Linie im blauvioletten Felde, welche bei der Temperatur der Gasflamme auftritt. Es war daher auch nicht möglich, mit Sicherheit die äufserste Empfindlichkeitsgränze dieses Körpers zu bestimmen; wahrscheinlich ist sie bedeutend höher als angegeben und etwa der des Strontiums gleich zu setzen.

Die für Eisen, Kobalt und Nickel erhaltenen Resultate ergeben wahrscheinlich wegen der äufserst grofsen Schwerflüchtigkeit dieser Körper zu kleine Werthe, insofern die Stärke des benutzten Inductionsapparats hier nicht ausreichte; bei kräftigeren Inductoren werden ohne Zweifel sich Resultate erzielen lassen, welche der chemischen Stellung dieser Metalle mehr entsprechen. Dafs im Uebrigen bei zur Bildung von Spectren ausreichender Temperatur die Flüchtigkeit an sich ohne merklichen Einflufs auf die Reactionsfähigkeit ist, beweist vor Allem das Beispiel des Quecksilbers, dessen Empfindlichkeit vollständig seiner chemischen Stellung in der Reihenfolge der Metalle entspricht.

Die ungemeine und der chemischen Stellung des Metalls nach anomale Empfindlichkeit der Thalliumreaction findet ein entsprechendes Analogon in den chemischen Eigenschaften dieses Elements, welches, obwohl zu den schweren Metallen zählend, durch die Auflöslichkeit seines Oxyds in Wasser an Alkalien und alkalische Erden erinnert.

Die für die Reactionsempfindlichkeit der aufgeführten 24 Metalle ermittelten Resultate stimmen in keiner Weise mit den von Brassack [1]) gefundenen Zahlen; es ist indes-

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 4, S. 87.

sen leicht zu erkennen, dafs das von diesem Autor eingeschlagene Verfahren nicht zu richtigen Resultaten führen konnte. Die von ihm gewählte Methode, aus dem Gewichtsverlust der metallischen Elektroden, welchen diese in der Zeiteinheit (Secunde) durch das Ueberspringen des Inductionsfunkens erleiden, die Reactionsfähigkeit der betreffenden Metalle abzuleiten, setzt nämlich zur Erlangung richtiger Resultate die Bedingung voraus, dafs erstens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen umgekehrt proportional der Flüchtigkeit des betreffenden Metalles sey, und zweitens dafs die Gewichtsverminderung der Metallelektroden lediglich durch Verdampfung entstanden sey. Die erste Voraussetzung ist unbewiesen und, auch abgesehen von den von mir erhaltenen Resultaten, gänzlich unwahrscheinlich; die zweite widerlegt sich aus Brassack's eigenen Angaben: Denn nach diesen würde sich Zink, welches schon unter dem Schmelzpunkt des Eisens destillirt, schwieriger verflüchtigen als dieses. Er giebt nämlich für jenes als Gränze der Spectralreaction $\frac{1}{6500}$, für dieses $\frac{1}{2500}$ Milligr. an. Die Erklärung für die scheinbar geringere Flüchtigkeit des Zinks liegt wohl in dem auch anderweit bekannten Umstande, dafs der Inductionsfunke nicht nur durch Wärme, sondern auch mechanisch abreifsend an den Elektroden wirkt, und die abgerissenen Metalltheile nicht sämmtlich in den dampfförmigen Zustand übergeführt worden.

Das vollständig Unzutreffende der Brassack'schen Methode springt aber am besten in die Augen, wenn man erwägt, dafs nach ihr leicht verdampfbaren und spectralanalytisch zugleich sehr empfindlichen Körpern, wie diefs z. B. das Thallium unzweifelhaft ist, eine relativ sehr geringe Reactionsfähigkeit zukommen würde.

Die folgende Tabelle No. 2 ist aus älteren Beobachtungen mit der Modification zusammengestellt, dafs sämmtliche Angaben auf den *Metall*gehalt der betreffenden Verbindungen reducirt wurden.

Tabelle No. 2.

	Name des Metalls	Reactionsfähigkeit bei der Temperatur der Bunsen'schen Gasflamme in Milligr.
1.	Caesium	$\frac{1}{25000}$
2.	Rubidium	$\frac{1}{7000}$
3.	Kalium	$\frac{1}{3000}$
4.	Natrium	$\frac{1}{14\,000\,000}$
5.	Lithium	$\frac{1}{600\,000}$
6.	Baryum	$\frac{1}{2000}$
7.	Strontium	$\frac{1}{30000}$
8.	Calcium	$\frac{1}{50000}$
9.	Mangan	$\frac{1}{83}$
10.	Indium	$\frac{1}{2000}$
11.	Thallium	$\frac{1}{50000}$
12.	Kupfer	$\frac{1}{280}$

Die angegebenen Zahlen für die Körper *sub* 1) bis 8) sind den Angaben Kirchhoff's und Bunsen's[1]), diejenigen *sub* 9) und 12) denjenigen Simmler's[2]) und die *sub* 11) derjenigen Lamy's[3]) entnommen.

Für das Indium lag eine entsprechende Angabe nicht vor; ich bestimmte daher die Empfindlichkeit desselben auf demselben Wege, der für die mit Hülfe des Inductionsfunkens beobachteten Reactionen eingeschlagen war, in Ermangelung von Leuchtgas mit Hülfe der von Rexroth[4]) angegebenen Alkoholgaslampe zu $\frac{1}{400}$ Milligr. Da die Temperatur dieser Flamme niedriger ist als diejenige des Bunsen'schen Brenners, suchte ich durch Vergleich mit anderen Körpern einen annähernden Werth zu gewinnen, welcher der Temperatur des letzteren entspricht.

Nach zu diesem Zweck angestellten Versuchen wurde die Reactionsfähigkeit von Cae, Sr und Tl in der Rexroth'schen Lampe zu resp. $\frac{1}{4000}$, $\frac{1}{7000}$ und $\frac{1}{5000}$ Milligr. gefunden;

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161 und Bd. 113, S. 380.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 353.
3) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 481.
4) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 3, S. 455.

sie war also um das 4 bis 10fache geringer wie für den Bunsen'schen Brenner. Man wird daher die Empfindlichkeit der Indiumreaction bei der Temperatur des letzteren zu mindestens $\frac{1}{5 \cdot 400} = \frac{1}{2000}$ Milligr. schätzen können.

Dividirt man mit den Zahlen der zweiten Columne von Tabelle No. 2 in die entsprechenden Werthe der Tabelle No. 1, so erhält man für die betreffenden Metalle das Verhältnifs der Reactionsfähigkeit bei der Temperatur des Inductionsfunkens zu derjenigen bei der Temperatur der Gasflamme.

Tabelle No. 3.

	Name des Metalls	Verhältnifs der Reactionsfähigkeit im Inductionsfunken zu derjenigen in der Gasflamme
1.	Caesium	$\frac{1}{6}$
2.	Rubidium	$\frac{1}{7}$
3.	Kalium	$\frac{1}{7}$
4.	Lithium	70 : 1
5.	Baryum	450 : 1
6.	Strontium	3300 : 1
7.	Calcium	330 : 1
8.	Mangan	2400 : 1
9.	Indium	44 : 1
10.	Thallium	1600 : 1
11.	Kupfer	70 : 1.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist nachstehend erörtert.

Schon Kirchhoff wies darauf hin [1]), dafs das Spectrum des Kaliums bei der Temperatur des Inductionsfunkens erheblich weniger intensiv erscheine, als in der nicht leuchtenden Gasflamme; schon hieraus läfst sich *a priori* die geringere Empfindlichkeit der Spectralreaction dieses Metalls bei jener Temperatur folgern. Diese Folgerung gilt, wie die Zahlen *sub* 1) bis 3) der vorstehenden Tabelle zeigen, nicht nur für das Kalium, sondern für sämmtliche Metalle

1) Kirchhoff, Unters. über das Sonnenspectr. 2. Thl. S. 7.

der Kaliumgruppe (Cae, Rb, Ka). Es ist ferner erwiesen [1]), dafs bei der Temperatur der Wasserstoffflamme und namentlich der Knallgasflamme bei den Alkalien neue Spectrallinien sichtbar werden, welche bei gleicher Leistungsfähigkeit des optischen Apparats weder in der nichtleuchtenden Gasflamme, noch in dem Inductionsfunken auftreten. Diefs scheint selbst von dem den Uebergang zu den alkalischen Erden bildenden Lithium zu gelten, da die blaue Linie dieses Metalls weder in den Kirchhoff'schen Tafeln angegeben ist, noch von mir wahrgenommen werden konnte.

Für die übrigen Metalle, einschliefslich des Lithiums, erhellt aus der Tabelle, dafs bei der Temperatur des elektrischen Funkens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen auf das 40 bis 3000fache derjenigen steigt, welche bei der Temperatur der Gasflamme stattfindet. Zugleich treten im Spectrum des Inductionsfunkens zahlreiche neue Linien auf, welche bei niedrigeren Wärmegraden nicht sichtbar werden.

Combinirt man diese Erscheinungen, so liegt es nahe, dieselben in folgenden Sätzen zusammen zu fassen, deren Bestätigung im Einzelnen freilich weiteren Forschungen überlassen bleiben mufs.

1) Mit steigender Temperatur nimmt die Empfindlichkeit der Spectralreactionen und die Zahl der Spectrallinien bis zu einem gewissen Temperaturgrade zu; wird die Temperatur über diesen Grad hinaus gesteigert, so findet in beiden Beziehungen eine Abnahme statt.

2) Linienreichthum und Empfindlichkeit eines Spectrums sind in der Weise correlate Erscheinungen, dafs bei derjenigen Temperatur, wo jener am stärksten ausgebildet ist, auch diese ihr Maximum erreicht.

3) Derjenige Temperaturgrad, bei welchem das Maximum der Empfindlichkeit stattfindet, ist für die verschiedenen Metalle verschieden; derselbe steigt im Allgemeinen von den Alkalien zu dem elektro-negativen Ende der Metallreihe.

Zur Vermeidung von Mifsverständnissen mache ich ausdrücklich darauf aufmerksam, dafs, wo im Vorstehenden von

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 459.

Linien des Spectrums die Rede ist, hierunter immer die dem Metall entsprechenden Streifen verstanden sind und sich nicht auf die Bänder oder Linien der Verbindungsspectren beziehen.

Nach meinen Erfahrungen nimmt die bei niedriger Temperatur empfindlichste Metalllinie auch bei gesteigerter Wärme diesen Rang ein. Es gilt diefs z. B. unbedingt vom Li, Sr, Ca, In, Tl. Wie aus einem Vergleich mit den von Al. Mitscherlich publicirten Tafeln [1]) hervorgeht, scheint diefs indessen bei anderen Metallen z. B. Mn und Ba nicht der Fall zu seyn.

Als practisches Ergebnifs der vorstehenden Erörterungen läfst sich der Satz aufstellen, dafs die Spectralanalyse der Alkalien am vortheilhaftesten etwa bei der Temperatur der Knallgasflamme, diejenige der übrigen Metalle bei derjenigen des elektrischen Funkens vorgenommen wird.

Da mit Anwendung stärkerer Inductoren unzweifelhaft auch die Temperatur des Funkens zunimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs hierdurch für eine grofse Reihe von Metallen die Empfindlichkeit der Spectralreactionen über die oben mitgetheilten Gränzwerthe hinaus gesteigert zu werden vermag; unzweifelhaft aber dürfte es seyn, dafs die Wahl einer zweckmäfsigen Temperatur für die Empfindlichkeit der Spectralanalyse nicht weniger wichtig ist, als die Anwendung des Spectroskops selbst. Denn nimmt man z. B. an, dafs von Strontium im Wege der gewöhnlichen Analyse noch $\frac{1}{100}$ Milligr. nachweisbar ist, so würde die Analyse des Flammenspectrums des Bunsen'schen Brenners noch $\frac{1}{300}$ dieser Menge nachweisen, während der elektrische Funke noch $\frac{1}{3000}$ der durch das Flammenspectrum erkennbaren Menge angiebt.

Auch für die Entdeckung neuer Metalle scheint die Anwendung höherer Temperaturen von grofser Bedeutung zu seyn. Erwägt man beispielsweise, dafs, abgesehen von dem Jargonium, alle spectralanalytisch entdeckten Metalle unter Anwendung der Gasflamme aufgefunden zu seyn scheinen,

1) Pogg. Ann. Bd. 121 a. a. O.

und dadurch die Zahl derjenigen Metalle, welche überhaupt bei dieser Temperatur ein Spectrum geben, fast verdoppelt worden ist, so leuchtet ohne Weiteres ein, dafs die Wahrscheinlichkeit der Auffindung neuer Metalle unter Anwendung des elektrischen Funkens eine sehr grofse ist, da sowohl die Feinheit wie der Umfang dieser Art der Analyse hierdurch erheblich gesteigert werden.

Dortmund, im December 1869.

VIII. *Ueber Knochenhauer's Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung für die oscillatorische elektrische Entladung in einem verzweigten Schliefsungsbogen;*
von W. Feddersen.

Nachdem ich in dem 130. Bande dieser Annalen S. 439 u. f. die Theorie der elektrischen Flaschenentladung auf den Fall angewendet hatte, wo der Schliefsungsbogen eine Zweigleitung enthält, und gezeigt, dafs gewisse, von Knochenhauer aufgefundene Anomalien der Wärmeentwicklung, in den einzelnen Zweigen aus den Grundprincipien der Elektricitätslehre ihre natürliche Erklärung finden, hat der genannte Experimentator im 133. Bande d. Ann. S. 447 u. f. sowie S. 655 u. f. eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, aus welchen er eine Discordanz zwischen Theorie und Erfahrung abzuleiten sucht. Es war meine Absicht, nicht blos negativ zu zeigen, dafs die von Knochenhauer geführte Rechnung in ihren Grundlagen falsch ist, in Folge dessen seine daraus gezogenen Schlüsse unzutreffend sind, sondern auch positiv durch Experimente zu beweisen, dafs in der That Theorie und Erfahrung auch im verzweigten Schliefsungbogen, soweit man Erstere durch Letztere zu prüfen im Stande ist, vollkommen Hand in Hand gehen oder materiell den

Differenzpunkt näher anzugeben. Bereits hatte ich mir verschiedene Apparate herstellen lassen, als persönliche Verhältnisse mich veranlafsten, von einer experimentellen Behandlung des Gegenstandes wenigstens vorläufig abzusehen. Um nun die Einwürfe Knochenhauer's gegen die Theorie nicht länger unerledigt zu lassen, beschränke ich mich auf die Ausführung des ersten Theils meines Planes, nämlich die Besprechung der a. a. O. von Knochenhauer veröffentlichten Experimente, und der von ihm dafür versuchten Berechnung, wobei sich zeigen wird, dafs die Versuche, weit entfernt, die Richtigkeit der Theorie in Zweifel zu stellen, vielmehr, soweit sie eine approximative Controle der Theorie zulassen, als Stütze derselben dienen können.

Zunächst möge kurz recapitulirt werden, warum es sich handelt.

Entladet man eine Leydener Flaschenbatterie durch einen gut leitenden einfachen Schliefsungsbogen, so oscillirt, wie durch Theorie und Erfahrung hinreichend bewiesen, die vorher in der Batterie angehäufte Elektricität, durch Wärmeabgabe und Arbeitsleistung sich verzehrend, zwischen den inneren und äufseren Belegungen [1]).

Die Theorie für einen einfachen Schliefsungsbogen läfst sich auch auf den Fall anwenden, wo sich in demselben ein Zweigsystem befindet.

In meiner Abhandlung über die Theorie der Stromverzweigung bei der elektrischen oscillatorischen Entladung a. a. O. habe ich unter gewissen Voraussetzungen den Ausdruck für die Stromstärke entwickelt, welche in irgend einem Augenblick in einem von zwei Zweigen stattfindet. Aus

1) Der mathematische Ausdruck für die Existenz dieser oscillatorischen Entladungsweise ist bekanntlich in der Bedingung

$$\frac{4}{A\beta} > \frac{W^2}{4A^2}$$

enthalten, wo β die Capacität der Batterie, W der Widerstand des Schliefsungsbogens und A die elektrodynamische Constante (das Strompotential oder die elektrodynamische Capacität) des Letzteren bedeutet.

der Formel für diese Stromstärke habe ich durch Integration einen Ausdruck abgeleitet für die Wärmeentwicklung an zwei identischen Prüfungsstellen der Zweige (also z. B. in zwei gleichen, in die Zweige eingeschalteten Luftthermometern). Der Ausdruck war eine complicirte Formel, welche sich jedoch unter beschränkenden Annahmen aufserordentlich vereinfachen liefs. Es ergab sich nämlich, dafs die in einem Zweige entwickelte Wärmemenge in diesem Falle umgekehrt proportional wurde dem Quadrat der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges, analog wie die Erwärmung in dem Zweige eines *galvanischen* Schliefsungsbogens umgekehrt proportional dem Quadrat des galvanischen Widerstands seyn würde.

Ferner machte ich a. a. O. darauf aufmerksam, dafs bei verschiedenen Versuchen von Knochenhauer die erwähnten beschränkenden Annahmen zutreffend scheinen, und, dafs er in diesen Fällen die Wärmeentwicklung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der von ihm so genannten »aequivalenten Länge« gefunden hat. Ich sprach es aus, dafs in diesen Fällen die »aequivalente Länge« (wenigstens annähernd) als ein Ausdruck für das Strompotential und mithin in gewisser Weise als eine physikalische Constante zu betrachten sey. Als Consequenz davon hob ich hervor, dafs in jenen Fällen die »aequivalente Länge« in derselben Art und in demselben Sinne wie die elektrodynamische Constante nur von Figur und Dimensionen des Zweigdrahtes sich abhängig zeigt.

Zugleich erwähnte ich, dafs bei einer andern Anzahl von Versuchen, wo Knochenhauer die »aequivalente Länge« von dem Material des Zweigdrahtes, von der Gröfse der Batterie, so wie von dem Widerstand der Hauptleitung des Schliefsungsbogens abhängig findet, hinreichender Grund zu der Annahme vorhanden ist, dafs die beschränkenden Bedingungen nicht erfüllt sind, unter denen die Erwärmung einer Prüfungsstelle in einem Zweige dem reciproken Quadrate der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges proportional gesetzt werden darf. Die »aequivalente Länge«,

durch die reciproke Wurzel aus dem Werthe der Erwärmung bestimmt, läfst sich dann nicht mehr als eine physikalische Constante des in dem Zweige angewandten Leitersystems betrachten.

Untersucht man mit Hülfe der allgemeinen, a. a. O. von mir entwickelten Erwärmungsformel theoretisch, wie sich der unter beschränkenden Annahmen gefundene einfache Ausdruck der Erwärmung ändert, wenn man die eine oder andere der Beschränkungen fallen läfst, so findet man eine Aenderung, welche dem Sinne nach durchaus der Aenderung entspricht, welche Knochenhauer bei seiner »aequivalenten Länge« gefunden hat; diefs habe ich ebenfalls a. a. O. des Weiteren auseinandergesetzt, ohne jedoch die Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung für einzelne Versuche Knochenhauer's numerisch nachzuweisen. Eine solche Nachweisung müfste ihr Mifsliches haben, weil auf der einen Seite die Figur und Anordnung der Drähte bei Knochenhauer nicht genau genug beschrieben war, um danach eine genauere Auswerthung der elektrodynamischen Constante vornehmen zu können, auf der andern Seite aber die Auswerthung selbst, bei nicht ganz einfachen geometrischen Figuren unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten bietet [1]). Dennoch liefsen sich in manchen Fällen vielleicht gewisse wahrscheinliche Werthe ermitteln.

Wenigstens versucht Knochenhauer für einige [2]) sei-

1) Die elektrodynamische Constante (oder das Strompotential, auch elektrodynamische Capacität genannt) eines Leiters mufs ja durch Integration von

$$\frac{8}{c^2}\iint\frac{ds\,ds'}{r}\cos\theta\cos\theta'$$

über den ganzen Leiter gefunden werden. (Die Buchstaben haben hier die gewöhnliche, auch von Kirchhoff gebrauchte Bedeutung.)

2) Knochenhauer theilt in derselben Abhandlung an verschiedenen Stellen mehre Versuche mit, in denen Verhältnisse (Magnetisirungen theils von eisernen Leitungsdrähten, theils von in Inductionsrollen geschobenen Eisendrahtbündeln) vorkommen, welche der Vereinfachung halber, von Anfang an, bei Entwicklung der Formeln ausgeschlossen waren. Da die Bedingungen, für welche die Formeln der elektrischen Entladung abgeleitet sind, sowohl in den Thomson'schen und Kirchhoff'schen

ner, in diesen Annalen Bd. 133 beschriebenen Versuche, eine Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung anzustellen, und hiervon soll in Folgendem die Rede seyn.

Zunächst bespricht Knochenhauer in der vorliegenden Abhandlung einen Fall, wo ein $33^{m},532$ langer, $1^{mm},184$ dicker Kupferdraht das eine Mal als »gestreckter Draht«, das andere Mal als Spirale von 32 Windungen mit $3''' = 6^{mm},767$ Abstand zweier benachbarter Windungen zum Versuch diente. Die »aequivalenten Längen« sind von Knochenhauer in gewöhnlicher Weise bestimmt, und der Versuch fällt in die Kategorie derjenigen, für die ich behauptet habe, dafs die »aequivalente Länge« wenigstens annäherungsweise als ein Ausdruck des Strompotentials für den betreffenden Draht in der angewandten Form und Aufspannungsart anzusehen sey. Knochenhauer findet aus dem Versuch das Verhältnifs der »aequivalenten Länge« für den »gestreckten Draht« zu derjenigen für die Spirale, wie

$$1 : 6,73.$$

Es kommt nun darauf an, für beide Formen der gebrauchten $33^{m},532$ die elektrodynamische Constante zu entwickeln, und das Verhältnifs zu bilden, welches der Theorie nach mit dem eben angegebenen übereinstimmen soll.

Für die zweite Form (die Spirale) die elektrodynamische Constante zu bilden, ist nach der von Kirchhoff, in diesen Annalen Bd. 121, S. 560 gegebenen Formel nicht schwer. Wenn man hier, wie auch später, den Factor $\frac{8 . 2 . 33532}{c^2}$ fortläfst, beträgt sie nach Knochenhauer bei einem zu $6^{mm},767$ angenommenen Abstand der Windungen

$$46,4441,$$

Abhandlungen, als auch von mir a. a. O. erörtert wurden, so brauche ich auf diese Versuche wohl nicht mehr einzugehen; ebenso darf ich mich wohl einer jeden Polemik enthalten gegen die Einführung eines besonderen »elektrischen« Widerstandes, den jeder der Zweige aufser seinem galvanischen Widerstand nach besitzen soll. (S. Knochenhauer a. a. O. S. 660.)

nach meiner Berechnung bei einem zu $6^{mm},756$ angenommenen Abstand[1])

$$46{,}50.$$

Für die erste Form, die $33^{m},532$ »gestreckten Drahtes«, die Constante zu bilden, hat jedoch weit gröfsere Schwierigkeit. Knochenhauer setzt freilich ohne Weiteres die Constante einfach gleich $\log\frac{L}{\alpha}$, wo L die Länge und α der Radius des Drahtes ist, also hier gleich

$$\log\frac{33{,}532}{0{,}592}$$

und findet darnach das gesuchte Verhältnifs

$$1:4{,}23.$$

So einfach liegen indessen die Sachen nicht; es bedarf vielmehr einer sorgfältigen Ueberlegung, welche Form wohl dem »gestreckten Draht« entsprechen möge, und welche Vernachlässigungen bei der Bildung des Ausdrucks erlaubt sind. Die von Kirchhoff gegebene Formel

$$\frac{8}{c^2}\,.\,2L\log\frac{L}{\alpha}$$

(oder wie oben $\log\frac{L}{\alpha}$, mit Weglassung des Factors $\frac{8}{c^2}\,.\,2L$) für die elektrodynamische Constante eines Drahtes von der Länge L und dem Radius α bezieht sich zunächst auf Werthe von L und α, für welche $\log\frac{L}{\alpha}$ gegen die Einheit eine sehr grofse Zahl ist. Diefs trifft in unserem Falle nicht zu; wir würden daher schon mit gröfserer Annäherung die elektrodynamische Constante des »gestreckten Drahtes« erhalten, wenn wir die von Kirchhoff, diese Annalen Bd. 100, S. 200 zu Ende vernachlässigte Zahl — 1 dem Logarithmus addiren, allein es kann in unserem Falle von einem geraden Drahte überhaupt nicht die Rede seyn.

Es ist leicht einzusehen, dafs, wenn in einem Zweige eine Inductionsrolle (von immerhin geringer Ausdehnung) *cet. par.* durch einen »gestreckten Draht« ersetzt wird, oder

1) Es ist der Abstand, welchen ich früher an den von Knochenhauer mir zugesandten Rollen gemessen hatte.

wenn von zwei Zweigen der eine aus einer Inductionsrolle, der andere aus einem »gestreckten Drahte« besteht, die Enden dieses »gestreckten Drahtes« in keiner gröſseren Entfernung von einander seyn können, als die Enden der Inductionsrolle. Man könnte daher für die elektrodynamische Constante des 33m,352 »gestreckten Drahtes« näherungsweise die Formel anwenden wollen, welche Kirchhoff für einen kreisförmigen, oder etwa für einen, in Form eines Quadrates aufgespannten Draht, gegeben hat; allein auch dieſs würde nicht statthaft seyn, weil Knochenhauer die 33m,532 Draht gar nicht direct in »gestreckter« Form mit der Spiralform verglichen hat, sondern als Maaſs für die »aequivalente Länge«, die Länge eines Drahtes von »höchstens 20 bis 30 Fuſs« gebraucht, hiermit andere Spiralen bestimmt, und erst, mit Anwendung dieser Hülfsspiralen, die »aequivalente Länge« unserer aus den 33m,532 Draht gewickelten Spirale ermittelt hat.

Wir werden daher, um auf das Experiment gehörige Rücksicht zu nehmen, uns die 33m,532 in einzelne Theile zerlegt denken, die elektrodynamische Constante für jeden Theil nach einer für das Experiment wahrscheinlichen Form suchen, und aus der Summe [1]) der so erhaltenen Werthe, mit dem oben angegebenen Werthe für die Spirale, das gesuchte Verhältniſs bilden müssen. Die Zahlen, welche die Ausführung dieser Operationen für das gesuchte Verhältniſs liefert, sind:

1) wenn wir den 33m,532 langen Draht uns in vier gleiche Theile zerlegt denken,

   a) bei Annahme der Kreisform,

   1 : 5,78,

   b) bei Annahme der Quadratform,

   1 : 6,07;

2) wenn wir uns den bereffenden Draht in fünf gleiche Theile zerlegt denken,

1) Die einzelnen Theile sind in derjenigen gegenseitigen Lage gedacht, wo es gestattet ist, die Induction je zweier aufeinander zu vernachlässigen, gegen die Induction jedes einzelnen auf sich selbst.

a) bei Annahme der Kreisform,

1 : 5,93,

b) bei Annahme der Quadratform,

1 : 6,26.

Nähern sich diese Zahlen schon bedeutend dem von Knochenhauer durch den Versuch gefundenen Verhältnifs (1 : 6,73) der »aequivalenten Längen«, so ist noch zu bedenken, dafs weder eine besonders angenäherte Kreis- noch eine dergl. Quadratform für Knochenhauer's Experimente wahrscheinlich ist, dafs aber, wie eine einfache Ueberlegung ergiebt, eine Abweichung von dieser Form, wodurch zwei von demselben Strome gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung durchflossene Leitertheile einander näher gebracht werden, in jedem der beiden Fälle eine weitere Verkleinerung der Zahl mit sich bringt, welche wir für die elektrodynamische Constante des 33^m,532 langen Drahtes in »gestreckter« Form zu setzen haben, woraus eine weitere Annäherung des gesuchten Verhältnisses an das von Knochenhauer gefundene resultirt. Erinnert man sich an die nur mäfsige Feinheit der Beobachtungen mit dem Luftthermometer überhaupt, und berücksichtigt ferner, dafs bei gänzlicher Unkenntnifs der Figur, welche der Schliefsungsbogen beschreibt, nicht zu wissen ist, ob nicht noch wesentliche Einwirkungen von anderen Theilen des Schliefsungsbogens auf die 20 bis 30 Fufs Draht, womit die Rollen verglichen wurden, stattgefunden haben, so kann man in der That nur überrascht seyn, dafs es möglich war, bis zu solcher Annäherung Beobachtung und Theorie in Einklang zu bringen.

Die Beobachtungen von Knochenhauer S. 453 a. a. O. sind ebenfalls vollständig conform mit der Theorie; sie zeigen, wenn auch natürlich nur mit einer Genauigkeit, wie sie der Art des Experimentes entspricht, dafs man die »aequivalente Länge« eines Drahtsystems constant findet, wenn man mit gut leitenden Zweigen eines gut leitenden Schliefsungsbogens experimentirt, und die eine der entwickelten

Wärmemengen an den identischen Prüfungsstellen nicht sehr klein wird gegen die andere.

Die darauf folgenden Beobachtungsreihen (No. 2 bis 7) mit langem und dünnem Platindraht in einem Zweige, gehören in diejenige Kategorie, wo die von Knochenhauer bestimmte »aequivalente Länge« dieses Zweiges, keine physikalische Constante ist, wo sie vielmehr eine complicirte Function verschiedener Bedingungen des Experimentes bildet: — eine aus der Beobachtung abgeleitete Zahl, die zu kennen in der Regel kein weiteres Interesse hat. Dafs die Veränderung dieser Zahl, welche Knochenhauer merkwürdiger Weise auch hier noch »aequivalente Länge« nennt, obgleich er das Unzutreffende dieser Benennung eingesteht [1]), in demselben Sinne erfolgt, wie die Theorie es verlangt, geht schon aus früheren Versuchen Knochenhauer's hervor, und ist schon in meiner Abhandlung »Ueber die Theorie der Stromverzweigung etc.« besprochen. So interessant es auch wäre, eine wirkliche Berechnung der Versuche anzustellen, um zu sehen, ob ähnliche Verschiedenheiten zwischen den Zahlen der Theorie und des Experimentes stattfinden, wie sie Kirchhoff früher für meine Beobachtungen der Oscillationsdauer gefunden hat, so mufs man doch mit den von Knochenhauer gegebenen Daten darauf verzichten.

Seite 457 und 458 theilt Knochenhauer einige Versuche mit, welche aus schon angeführten Gründen (s. Anm. S. 642) nicht hierher gehören.

Seite 459 bis 460 zur Hälfte, sind Versuche mitgetheilt, welche das, übrigens schon früher bestätigte Resultat der Theorie, dafs die am Ende einer Entladung durch die einzelnen Zweige schliefslich entwichenen Elektricitätsmengen sich umgekehrt verhalten wie die galvanischen Widerstände dieser Zweige, auf's Neue bestätigen.

1) Seite 455 sagt Knochenhauer: »die strenge Bedeutung von *aequivalent* läfst sich in diesem Fall überhaupt nicht feststellen, insofern sie aussagt, dafs eine Drahtverbindung für einen Kupferdraht in gestreckter Form, abgesehen vom Widerstand, substituirt werden kann, ohne die ganze Art und Weise der Batterieentladung zu ändern.«

Die auf Seite 460 bis 461 sowie in der Fortsetzung S. 655 bis 660 angeführten Galvanometerbeobachtungen zeigen, dafs dasselbe Verhalten noch stattfindet, wenn in einem Zweige namhafte Magnetisirungen weichen Eisens durch die Entladung hervorgebracht werden: ein bemerkenswerthes Resultat des Versuchs, aber, insofern bei Entwicklung der Theorie dieser Fall ausgeschlossen wurde, nicht hierher gehörig. Ebenso wenig die auf denselben Seiten angeführten Thermometerbeobachtungen. Es folgt also auch nicht im Entferntesten daraus, dafs die Theorie (wie Knochenhauer S. 660 meint) »nicht mit den durch die Versuche gegebenen Thatsachen übereinstimme.«

Noch weniger als die letzten Beobachtungen, steht das auf S. 661 bis 664 Vorgebrachte, in irgend einer Beziehung zu meiner theoretischen Untersuchung über die Stromverzweigung; nirgends findet sich in dieser Untersuchung der Fall behandelt, wo in einem Zweige eine Unterbrechung der Leitung stattfindet, nirgends der Fall, wo der Hauptbatterie eine Nebenbatterie beigeordnet ist. Es soll damit nicht gesagt seyn, dafs sich die mathematische Theorie der Elektricität nicht auch auf diese Fälle anwenden liefse; allein die von mir aufgestellten Formeln beziehen sich nicht darauf; man darf sich daher auch nicht wundern, dafs diese Formeln die, durch derartige Versuche gefundenen »Thatsachen nicht ausdrücken.«

Auf Seite 666 folgt die Ausführung einer Integration; dieselbe würde mich nicht befremden, wenn es sich hier um die Entwicklung der Theorie handelte, oder wenn eine Formel gewonnen würde, die sich in besserer Weise auf die vorliegenden Versuche anwenden liefse; da aber Beides nicht der Fall ist, so darf ich auch die daran geknüpften, mir zum Theil unverständlichen Betrachtungen mit Stillschweigen übergehen.

Das, was nun bis Seite 672 folgt, ist im Wesentlichen ein Versuch, die auf S. 454 u. f. aufgeführten, mit einem dünnen Platindraht angestellten Beobachtungen, mit der von mir in der mehrfach genannten Abhandlung gegebenen For-

mel (für die Erwärmung in den Zweigen eines Schliefsungsbogens durch eine oscillatorische Batterieentladung) numerisch zu vergleichen. Dafs die Versuche sich dazu nicht eignen, habe ich schon oben gesagt, doch möge es mir gestattet seyn, zu zeigen, wie oberflächlich der Verfasser sich über die Schwierigkeiten hinweggeholfen hat.

Seite 667 macht er die Annahme, dafs der Widerstand des Zweigsystems bei der oscillatorischen Entladung gleich $\frac{1}{4}\frac{(\sqrt{\vartheta_1}+\sqrt{\vartheta_2})^2}{\vartheta}\cdot(\omega_1+\omega_2)$ gesetzt werden könne, wo ϑ, ϑ_1, ϑ_2 die Erwärmungen an identischen Prüfungsstellen respective im Stamm und in den Zweigen I und II, ω_1 und ω_2 die galvanischen Widerstände der Zweige sind; — eine willkürliche Annahme, die durch Nichts begründet wird.

Seite 667 bis 671 [1]) macht er die ebenfalls willkürliche Annahme, dafs die elektrodynamische Constante des Zweigsystems gleich der halben elektrodynamischen Constante des gut leitenden Zweiges gesetzt werden könne [2]).

1) Dafs Knochenhauer hier, wie an andern Orten, öfters einfach von Länge spricht, wenn er »aequivalente Länge« meint, gehört zu den vielen Ungenauigkeiten im Ausdruck, die seine Auseinandersetzungen nicht selten ganz unverständlich machen.

2) Aus Gleichung (1) und (2), diese Annalen Bd. 130, S. 441 folgt:

$$w_1 i_1 + a_1 \frac{di_1}{dt} = wi + a\frac{di}{dt}$$

wo w und a respective den Widerstand und die elektrodynamische Constante des Zweigsystemes (dasselbe als Ganzes genommen) bezeichnen, die übrigen Buchstaben aber die dort angegebene Bedeutung haben. Findet eine oscillatorische Entladung statt, so kann man die in derselben Abhandlung zu findenden Werthe von i_1, $\frac{di_1}{dt}$, i und $\frac{di}{dt}$ als Functionen von t einsetzen und erhält eine Gleichung, welche für alle Werthe von t gelten mufs. Setzen wir $t=0$ und schreiben $A_0 + a$ statt A, wobei A_0 die elektrodynamische Constante des *Schliefsungsbogens ohne das Zweigsystem* bedeutet, so erhalten wir durch Reduction

$$a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

als *allgemein gültig für eine oscillatorische Entladung*. Es bezeichnen hier, wie wohl kaum zu erwähnen nöthig, a_1 und a_2 die elektrodynamischen Constanten der einzelnen Zweige.

Auf Seite 671 bespricht er eine dritte Schwierigkeit, nämlich die Umwandlung der »aequivalenten Länge« in die elektrodynamische Constante. Schon oben auf Seite 643 bis 645 habe ich ausführlich besprochen, dafs für den »gestreckten Draht«, durch dessen Länge die »aequivalente Länge« der gebrauchten Inductionsrollen gemessen wird, die elektrodynamische Constante nicht in der Weise berechnet werden darf, als wäre er ein geradliniger Draht von unendlich kleinem Durchmesser.

Die auf Seite 454 Anm. 3 von Knochenhauer gemachte und hier auf S. 672 benutzte Angabe, dafs ein 5 Fufs langer, auf eine enge Glasröhre gewickelter Kupferdraht eine seiner natürlichen gleiche »aequivalente« Länge habe, ist ungenügend, weil man von den Fehlergränzen des Versuches, der zu diesem Schlusse geführt, keine bestimmte Vorstellung hat.

Ob die Berechnung der absoluten Widerstände des Schliefsungsbogens und seiner einzelnen Theile ohne directe Vergleichung mit einem absoluten Normalwiderstande, hinreichend genaue Zahlen liefern könne, will ich dahingestellt seyn lassen; jedenfalls möchte ich aber hier darauf aufmerksam machen, dafs bei Berechnung der Erwärmung nach $\int i^2 dt$ die fehlerhaften Werthe aus i im Allgemeinen in quadratischer Form im Resultat erscheinen.

Es erweist sich also die Ermittlung der Constanten bei dem Versuche Knochenhauer's, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen, als vollkommen ungenügend; doch nicht diefs allein; ich vermisse in der Abhandlung noch die Besprechung eines anderen wesentlichen Punktes. Bei Entwicklung der Formeln für die Stromstärke in jedem der beiden Zweige eines verzweigten Schliefsungsbogens machte ich die Voraussetzung, dafs die Inductionswirkungen der beiden Zweige auf einander, so wie auf die Stammleitung, gegen die Inductionen, welche jedes einzelne Glied auf sich selbst ausübt, vernachlässigt werden könnten; dieser Vor-

aussetzung wird in der Knochenhauer'schen Abhandlung mit keiner Silbe gedacht und auch aus der Beschreibung des Versuches ist nicht ersichtlich, ob sie erfüllt war.

IX. *Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem; nebst Bemerkung über den Trèves'schen Versuch;*
von Dr. L. Overzier in Cöln.

Festes Eisen schwimmt auf flüssigem; es ist diefs eine Beobachtung, die Jeder leicht anstellen kann, wenn er nur in eine Eisengiefserei sich begeben, und zur Zeit des Gusses ein Stück schon erkaltetes, festes Eisen auf die noch flüssige Masse werfen will. Die Thatsache steht fest; eine hinreichende, alle Entgegnung beseitigende Erklärung wurde aber bis jetzt meines Wissens noch nicht gegeben, obgleich das Problem schon in mehreren Hauptversammlungen des sächsischen Ingenieur-Vereins und des Vereins deutscher Ingenieure zur Besprechung vorlag.

Es liegt sehr nahe, zunächst an die allgemein bekannte, dabei für den Haushalt der Natur so überaus wichtige Eigenthümlichkeit des Wassers zu denken, demgemäfs dasselbe von 3° R. auf- und abwärts an Dichte abnimmt, und zwar ist nach übereinstimmenden Versuchen von Dufour, Despretz, Kopp und Duvernoy die Ausdehnung vom Zustande seiner gröfsten Dichte bis zum Gefrierpunkte fast doppelt so grofs, als die bis zur Siedhitze. Gefäfse, in denen Wasser gefriert, selbst starke eiserne Bomben, springen, Baumstämme platzen bei grofser Kälte. Die Lockerung des Bodens durch Ausfrieren, die Zersprengung von Felsen durch Erstarren des Wassers in den Spalten und Rissen etc. sind nur Folgen der unwiderstehlichen Kraft, mit welcher sich jene Ausdehnung vollzieht. Uebrigens steht das Was-

ser in dieser Hinsicht nicht vereinzelt da. Das Rose'sche, aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn bestehende Metallgemisch dehnt sich nur bis zur Temperatur von 35°,3 R. stufenweise aus, zieht sich dann bei weiterer Erwärmung rasch zusammen und erreicht bei 55°,2 R. seine gröfste Dichtigkeit. Aehnlich verhält sich absoluter Alkohol, welcher nach Versuchen von Tralles seine gröfste Dichte bei — 89°,5 C. erreicht, bei noch niedrigerer Temperatur sich jedoch wieder ausdehnt. Recknagel untersuchte den Einflufs, den ein Zusatz von Alkohol auf das Erstarren des Wassers ausübt. Er fand die Intervalle für die Ausdehnung des wasserhaltigen Weingeistes gröfser als beim Wasser, während sie bei Salzlösungen bekanntlich geringer sind. Auch Wismuth dehnt sich beim Erstarren stark aus, wahrscheinlich auch Antimon. Der Grund dieser Erscheinung ist wohl darin zu suchen, dafs die Massetheilchen bei ihrer mit dem Dichtigkeitspunkte beginnenden Neigung sich zur krystallinischen Structur zu ordnen, sich wahrscheinlich nach gewissen Richtungen hin anziehen, nach anderen abstofsen und so von dem Zustande gleichförmiger Anziehung, welcher die Kugelform bedingt, sich entfernen. Die Beobachtungen von Savart, denen gemäfs das Wasser im Zustande seiner gröfsten Dichtigkeit das Maximum, unmittelbar darauf, bei + 1 bis + 2° C. das Minimum seiner Zähigkeit besitzt, und dieselbe dann bis 0° wieder zunimmt, deuten darauf hin, dafs, wie Savart bemerkt, die Wassertheilchen während dieses Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Zustand um ihren Schwerpunkt sich drehen, indem sie hierbei vorübergehend in eine solche Lage gerathen, dafs sie sich untereinander in einem Zustande schwankenden Gleichgewichtes befinden, und können um so weniger befremden, wenn man berücksichtigt, dafs die Krystallform des Eises höchst wahrscheinlich eine hexagonale Säule ist.

Wenn Meister, gestützt auf einen, in dies. Ann. Bd. 104, S. 657 mitgetheilten Versuch, das Vorhandenseyn von Luftbläschen als Ursache des geringeren specifischen Gewichtes des Eises annehmen möchte, so dürfte bei den entsprechen-

den Beobachtungen von C. Brunner, welcher das specifische Gewicht selbst des luftfreien Eises geringer als das des Wassers fand, jedenfalls der aus dem Meister'schen, immerhin interessanten Versuche gezogene Schlufs ein verfehlter seyn. Die Eismasse sinkt unter, nicht weil sie durch Entweichen der Luft schwerer wird, sondern weil das Wasser nach Verringerung des auf ihm lastenden Atmosphärendruckes sich ausdehnt, also specifisch leichter wird, eine Ausdehnung, der die feste Eismasse nicht in gleicher Weise unterliegt.

Anders verhält es sich dagegen bei Gufseisen. Es läfst sich nachweisen, dafs kaltes festes Eisen dichter und daher relativ schwerer ist als flüssiges. Man weifs ferner, dafs das flüssige Eisen die Formen, in welche es gegossen wird, sehr genau ausfüllt. In Folge der grofsen Zusammenziehung der flüssigen Masse beim Erstarren mufs dabei das Modell immer noch um ein Gewisses gröfser seyn als der eiserne Gegenstand, welcher durch den Gufs erhalten werden soll. Festes Eisen nimmt ein geringeres Volumen ein, als eine gleiche flüssige Masse, müfste also in derselben untersinken. Wefshalb schwimmt es?

Der Hinweis auf den innigeren Zusammenhang der Molecüle an der Oberfläche einer Flüssigkeit, als in ihren Inneren zeigt sich schon auf den ersten Blick als unhaltbar. Feine Nähnadeln, Erdtheile usw. schwimmen freilich auf specifisch leichterem Wasser, indem sie die Oberfläche wie ein leicht gespanntes Häutchen eindrücken. Aber dieses Schwimmen dauert nur so lange, als sie nicht übernetzt sind. Sobald sie nafs geworden sind, mit andern Worten, sobald das Häutchen durchbrochen ist, sinken sie sehr rasch unter. Anders verhält es sich beim festen Eisen, indem die einzelnen selbst niedergetauchten Stücke mit einer gewissen Kraft emporschnellen.

Als Ursache dieses Schwimmens lassen sich drei Möglichkeiten annehmen, deren Realität näher zu untersuchen mir jedoch augenblicklich Gelegenheit und Instrumente fehlten.

Man könnte zunächst darauf hinweisen, dafs auch Eis bei fortgesetztem Erkalten sich zwar noch immer ausdehnt, dann aber sich rasch zusammenzieht. Es bekommt Spalten und Risse. Umgekehrt stellen sich auf weiten Eisflächen, wenn nach anhaltender Kälte das Wetter wärmer wird, die Schollen wie Kartenhäuser auf und schieben sich oft an 6 Fufs und noch mehr über das Ufer hinaus. Auch der Alkohol, wenn er über — 89°,5 C. erkaltet wird, nimmt wieder schnell an Dichte zu. So könnte denn auch das erstarrte Eisen, wenn auch anfangs namentlich, so lange es im Contacte mit der heifsflüssigen Masse seinem Schmelzpunkte sich noch sehr nahe befindet, in der That specifisch leichter seyn, als das flüssige Eisen, daher schwimmen; bei fortgesetztem Erkalten dagegen in Folge der fortschreitenden Zusammenziehung wieder specifisch schwerer als die noch flüssige Masse werden. Mehrere Anzeichen sprechen für diese Erklärung.

Es ist bekannt, dafs Eisen- und Zinkgüsse sich durch grofse Schärfe und Sauberkeit auszeichnen, weniger die von Messing und Tombak. Der Blei-Antimongufs zeigt dagegen wieder schöne Feinheit und Schärfe. Eine Erklärung des vorliegenden Abkühlungsprocesses müfste füglich drei Perioden unterscheiden.

Nach dem Füllen der Form giebt zunächst das eingegossene Metall denjenigen Theil seiner Wärme, durch welchen es über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, theils an die Form, theils an die Luft ab. Um daher eine zu schnelle Abkühlung zu vermeiden, wodurch bei der zunehmenden Zähigkeit der Masse die Schärfe des Gusses leiden würde, mufs die Form zuvor hinreichend erwärmt werden. Bis zum Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand hat erstens die Form an Ausdehnung gewonnen, zweitens die eingegossene Masse eine bestimmte Zusammenziehung erfahren. Im Momente des Erstarrens nimmt jedoch in Folge der neuen Anordnung der kleinsten Theilchen das Volumen der eingeschlossenen Masse zu, so dafs das Metall mit einer gewissen Kraft in die feinsten Vertiefungen der Form sich hineinprefst. Daher die bei Eisen-, Zink-, und Antimongüssen so ausgezeichnete

Schärfe der Abdrücke. Die allmählige Zusammenziehung der Form beim Erkalten und der Druck, welcher dadurch auf die eingeschlossene Masse ausgeübt wird, dürfte vielleicht durch die im Augenblicke des Erstarrens frei werdende Wärme paralysirt werden. Zum Erzielen sauberer Güsse wäre demnach nicht nur die Ausdehnung der Form und die Zusammenziehung der Masse ins Auge zu fassen, sondern zugleich ein Zusatz solcher Metalle anzurathen, welche wie Wismuth, Antimon eine im Momente des Erstarrens erfahrungsgemäſs starke Ausdehnung besitzen. Beim Erkalten des erstarrten Stückes bis zur Temperatur der Atmosphäre tritt wieder Zusammenziehung ein, welche oft sehr beträchtlich wird und die im Erstarrungsmomente eingetretene Ausdehnung weit überragt. Der Modelleur oder Former muſs daher die Stärke dieses Schwindens genau kennen, um die erforderliche Gröſse der Form beurtheilen zu können. Doch variirt der Betrag ungemein nach der Natur des Metalles und nach besonderen Umständen in einzelnen Fällen, wobei voraussichtlich nicht nur die Gestalt und Gröſse des Guſsstückes, der Grad der Ueberhitzung des Metalles vor dem Eingieſsen in die Form, sondern auch die Ausdehnung des jedesmaligen Metalles beim Erstarren, sowie die Wärmeleitungsfähigkeit und der Ausdehnungscoëfficient der Form ihren Einfluſs geltend machen.

Versuche an Ort und Stelle müssen das Nähere ergeben. Man bringe ein Handstück schon erkalteten Eisens auf die noch flüssige Masse. Dasselbe müſste, wenn ein dem Eise analoges Verhalten Grund des Schwimmens wäre, anfangs untersinken, und erst dann wieder an die Oberfläche kommen, wenn es eine dem Schmelzpunkte nahe Temperatur angenommen hat. Bei der Leitungsfähigkeit, welche Eisen für Wärme besitzt, kann der Moment nicht lange auf sich warten lassen. Die Eisenmasse muſs emporschnellen. Folgender, leicht anzustellende Versuch dürfte vielleicht die Frage über ein dem Eise analoges Verhalten zur Entscheidung bringen. Man fülle ein Platingefäſs mit geschmolzenem Eisen; im Contacte mit dem heiſsflüssigen Inhalte wird sich dasselbe

ausdehnen. Um eine genaue Füllung zu erzielen, giefse man das Nöthige zu und verschliefse sorgfältig. Beim Erkalten des Ganzen mufs, wenn beim Erstarren des flüssigen Eisens eine Zunahme des Volumens eintritt, das Gefäfs springen, um so mehr, als das Platin sich gleichzeitig zusammenzieht. Im anderen Falle würde ein Reifsen der Gefäfswände nur dann eintreten, wenn das Platin sich stärker wie Eisen zusammenziehen sollte, was aber für eine Temperaturverminderung von 100° auf 0° C. erfahrungsgemäfs nicht der Fall ist.

Wie aber, wenn das auf die flüssige Masse gebrachte Stück festen Eisens, obgleich specifisch schwerer, ohne erst unterzutauchen, auf der Oberfläche schwimmen sollte? Obige Erklärung würde in diesem Falle unzureichend seyn. Man könnte geneigt seyn, im ersten Augenblicke an die tragende Kraft eingeschlossener Gase zu denken. Kupfer und Silber zeigen bekanntlich nach dem Erstarren eine blasige Structur. Nach Dick, Russell und Matthiessen wäre dieselbe jedoch keineswegs Folge absorbirter Gase, sondern durch Reduction des Kupferoxyduls durch Holzkohle zu erklären, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährende Strömung, welche von der sich abkühlenden Oberfläche ausgeht. So lange das Ganze flüssig ist, scheidet sich Kohlenoxyd aus; so bald eine feste Kruste sich bildet, wird diese gehoben. Das während des Erstarrens sich bildende Kohlenoxyd bleibt, da es nicht entweichen kann, vertheilt in der Masse zurück, und ertheilt dem Kupfer jene blasige Structur. Beim Erkalten darf daher das geschmolzene Kupfer nicht einen Augenblick mit Sauerstoff in Berührung kommen. Es mufs unter der Holzkohle erkalten und liefert dann einen dichten, festen Gufs.

Anders verhält es sich beim Eisen. Hier ist das Ganze nach dem Erstarren unter sonst gleichen Umständen äufserst homogen und dicht. Uebrigens würde das Vorhandenseyn blasig aufgetriebener, mit Gasen angefüllter Räume *eo ipso* ein geringeres specifisches Gewicht bedingen. Das feste Stück ist aber von Hause aus specifisch schwerer als flüssi-

ges Eisen, und dennoch schwimmt es. Aber beim Erhitzen strömen die eingesperrten Gase und Wasserdämpfe mit einer gewissen Kraft aus. Könnte man nun nicht diesem Gasstrome die tragende Kraft zuschreiben? Warum treten denn nicht ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Körpern ein, welche nachweisbar noch weit mehr Gase in sich aufgenommen haben. Uebrigens fängt das feste Eisen sehr bald an seiner Oberfläche zu schmelzen an. Dennoch schwimmt es weiter. Die Tragkraft der Gase müfste doch mit dem Aufhören des Ausströmens ebenfalls erlöschen.

Aber das Eisen zeigt sich bei höherer Temperatur sehr thermeabel für Gase. Versuche von Sainte-Claire Deville und Troost ergaben, dafs Wasserstoff und Stickstoff, nach neueren Versuchen auch Kohlenoxyd, vermöge der endosmotischen Zugkraft der Metalltheilchen durch eine erhitzte Eisenmasse hindurchgehen. Dieselbe wirkt gleichsam wie eine Pumpe, welche die Gase einsaugt und nach Aufsen leitet. Es ist daher sogar sehr wahrscheinlich, dafs bei diesem endosmotischen Einsaugen der Gase das Volumen des Eisens eine Ausdehnung erfährt und zwar mit einer ähnlichen Kraft, mit welcher capillares Eindringen von Feuchtigkeit in dürres Holz erfolgt. Wir hätten demnach nur eine Ausdehnung der Erscheinungen bei tropfbaren Flüssigkeiten auf gasförmige. Wenn auch die Kraft dieses Eindringens bisher keine practische Verwerthung fand, so doch die Thatsache selbst, indem Sainte-Claire Deville ein Eisenrohr in einem Ofen als das wirksamste Mittel empfahl, um die sich entwickelnden Wasserstoff- und Kohlenoxydgase zu entfernen. In Folge dieser mit innerer Nothwendigkeit erfolgenden Volumenzunahme wäre das Schwimmen leicht zu erklären. Es würden daher, um Gewifsheit zu erlangen, solche festen Stücke nach einem längeren Contacte mit der heifsflüssigen Masse auf specifisches Gewicht und aufgenommene Gase zu untersuchen seyn.

Eine dritte Möglichkeit bliebe noch zu besprechen. Es ist so gut wie gewifs, dafs jede Strömung des molecularen

Gleichgewichtes an einem Körper Elektricität hervorruft. Berücksichtigen wir, dafs durch Berührung ungleichartiger Molecüle, dafs Temperaturdifferenzen selbst eines und desselben Metalles (Stoffes?), dafs Druck und Stofs und im entgegengesetzten Sinne Spaltung und Trennung, dafs selbst endosmotisches Eindringen von Gasen und Flüssigkeiten in poröse Stoffe, dafs chemische Verbindung und Scheidung, dafs Lichtstrahlen und Schallwellen als ebenso viele Elektricitätsquellen sich kund geben, so gewinnt die Vermuthung grofse Wahrscheinlichkeit, dafs Elektricität nur eine Bewegungserscheinung und daher nur als eine Umwandlung der jedesmaligen Bewegungsform in die specielle der Elektricität aufzufassen sey [1]). Doch sey dem, wie ihm wolle, wir haben in unserem Falle die verschiedensten Elektricitätsquellen mit einander und auf einander wirkend. Mögen die durch Contact oder, wenn man will, durch chemische Action erzeugten elektrischen Ströme (fein zertheilte, innig an einander liegende Kohlen- und Eisentheilchen bilden, Gase durchziehen die Masse) ungerichtet seyn, die thermoelektrischen Ströme, welche in Folge der Temperaturdifferenz zwischen den heifsflüssigen und noch festen kälteren Metalltheilchen in bestimmtem Sinne die Masse durchziehen, wirken richtend auf die Gesammtheit. Welche Schlüsse lassen sich hieraus auf das Schwimmen der Eisenmasse ziehen? Die Theile eines und desselben geradlinigen Stromes stofsen einander ab. Füllt man nämlich eine durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getrennte Wanne mit Quecksilber und läfst in beiden Abtheilungen mit Seide überzogene Kupferdrähte schwimmen, welche an dem einen Ende durch einen die Scheidewand überbrückenden Bogen verbunden sind, werden dann die von den Polen einer Kette kommenden Drähte in den Verlängerungen der Arme in die Abtheilungen einge-

1) Ein näheres Eingehen auf die hier ausgesprochene Ansicht, wobei das Auftreten sog. positiver und negativer Elektricität, die verschiedene Natur des elektrischen Lichtes, die Gesetze elektrischer Spannung eine eingehende Betrachtung finden sollen, sey einem späteren Aufsatze vorbehalten.

taucht, so schwimmt der Kupferdraht auf dem Quecksilber-fortgleitend zurück. Dasselbe findet in unserem Falle statt. Auch hier stofsen sich die einzelnen Theilchen desselben Stromes ab. Die Wirkung der an beiden Polen erfolgenden Abstofsung äufsert sich nach oben, wohin die feste Masse entweichen kann; sie wird daher durch die repulsirende Kraft sowohl an den + als — Enden getragen. Wenn aber nicht bei allen Körpern in ähnlichen Fällen dieselbe Erscheinung auftritt, so müssen wir bedenken, dafs die Richtung und Stärke der erregten Ströme von der Natur der jedesmaligen Substanz abhängt, dafs die elektrische Abstofsung je nachdem von der gröfseren specifischen Schwere überwunden wird. Wir wissen zudem, dafs durch elektrische Strömung die Leiter magnetisch werden, und Eisen das *κατ' ἐξοχὴν* magnetische Metall ist. Auch hat der Trèves'sche Versuch[1]) gezeigt, dafs eine Gufsmasse von ihrem, einer Temperatur von 1300° entsprechenden flüssigen Zustande bis zur vollständigen Erkaltung stark magnetisch seyn kann. Doch blieben vielleicht in Betreff eines Punktes Zweifel. Dafs in Folge der erkannten Ursachen elektrische Differenzen entstehen, ist gewifs; ob dieselben aber durch Strömung sich ausgleichen, darüber könnte man bei der nahen Aneinanderlagerung der Molecüle Scrupel empfinden. Wird aber nicht eine im Kreise aufgeführte Zamboni'sche Säule ebenso gut Ströme zeigen, als wenn die entgegengesetzt erregten Platten durch einen leitenden Draht verbunden sind? Zeigt nicht ein Wismuthring an einer Stelle erhitzt, einen Strom an? Verengen wir den Kreis bis zur Aneinanderlagerung der Theilchen, so sind wir zwar nicht mehr im Stande ein Galvanometer einzuschalten, wenn wir nicht wieder einen Kreis construiren wollen, doch die gerichteten Ströme bleiben in ihrer inneren Wirkung dieselben. Aber selbst im ungünstigsten Falle bleibt die elektrische Differenz, und die einzelnen Theile der offen gedachten Säule stofsen sich ebenso ab; daher das Schwimmen der festen Masse auf der

1) Ueber den Trèves'schen Versuch vergl. die Bemerkung am Schlufs.

flüssigen. Doch scheint mir das Vorhandenseyn von Strömen wahrscheinlicher, indem die elektrische Erregung gerade bei der nahen Aneinanderlagerung der Molecüle eine stetige Ausgleichung, die fortdauernde Erwärmung bis zum Schmelzen eine stetige Erregung bedingt.

Welcher von diesen drei Fällen Realität beanspruche, ob sie nicht alle drei zusammenwirkend das Schwimmen hervorbringen, darüber müssen Untersuchungen an Ort und Stelle unterscheiden. Mir fehlten dazu Gelegenheit und Instrumente.

Bemerkung über den Trèves'schen Versuch.

Das Resultat des Trèves'schen Versuches darf wohl als sicher angesehen werden. Ebenso gewifs ist es jedoch, dafs ein Magnet durch Erwärmen an Magnetismus verliert. Wie ist dieser scheinbare Widerspruch zu lösen? Durch Annahme thermo-elektrischer Ströme. Nach Peltier's Entdeckung entsteht, wenn durch zusammengelöthete Metalle ein Volta'scher Strom geleitet wird, Erwärmung oder Erkaltung, je nachdem die Richtung dieses Stromes entgegengesetzt oder einerlei ist mit der Richtung jenes thermo-elektrischen Stromes, der durch Erwärmen der betreffenden Löthstelle entstände. Jeder Volta'sche Strom, welcher einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Bogen durchzieht, wird daher *eo ipso* in diesem einen thermo-elektrischen Strom entgegengesetzter Richtung erzeugen, welcher schwächend auf den ersten wirkt. Bei künstlich hervorgerufener Erwärmung wird dieser letztere noch verstärkt, und so bei hinreichender Erwärmung der erstere in seiner Wirkung aufgehoben. Beim Erkalten entstehen hingegen thermo-elektrische Ströme derselben Richtung, wie der Volta'sche. Es wird dadurch also nicht nur der natürliche thermo-elektrische aufgehoben, sondern noch die Wirkung des Volta'schen vermehrt.

X. *Ueber neue Schwefelsalze;* *von R. Schneider.*

(Vierte Abhandlung.)

Am Ende der letzten Abhandlung (s. d. Ann. Bd. 138, S. 604 bis 628) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit überraschender Leichtigkeit den Austausch des Natriums gegen andere Metalle gestattet. An Verbindungen, die auf solche Weise aus der Natriumverbindung entstehen, wurden bereits beschrieben das *Silberplatin-Sulfoplatinat* und das *Thalliumplatin-Sulfoplatinat*, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt ist:

$$Ag_2 S, Ag_2 S, \overset{''}{Pt} S, \overset{''}{Pt} S \{ \overset{IV}{Pt} S_2$$ [1]) und

$$Tl_2 S, Tl_2 S, Pt S, Pt S \{ Pt S_2.$$

Ich lasse nun zunächst die Beschreibung einiger Verbindungen folgen, die derselben Reihe angehören, die aber an Stelle des Natriums zweiwerthige Metalle enthalten.

17. Kupferplatin-Sulfoplatinat.

Diese Verbindung wird mit Leichtigkeit erhalten auf Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung zu frisch bereitetem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat bei möglichst abgehaltener Luft. Obschon dabei die rothen Krystalle sofort eine dunkel schwarzblaue Farbe annehmen, so bedarf es doch einer etwas längeren Einwirkung der Kupferlösung, ehe das Natrium bis auf den letzten Rest durch Kupfer verdrängt ist. Nach einiger Zeit filtrirt man die Krystalle ab, wäscht

1) In die Formel dieser Silber-Verbindung hat sich in der vorigen Abhandlung (l. c. S. 625 Z. 5 von oben) ein bedauerlicher Druckfehler eingeschlichen: selbstverständlich mufs es am Ende der Formel statt Pt_2 heifsen $Pt S_2$.

Ein zweiter Druckfehler findet sich in derselben Abhandlung S. 606, wo es in der ersten der beiden eingerückten Formeln statt $Cu_3 S$ heifsen mufs: $Cu_2 S$.

sie mit kaltem Wasser aus und trocknet sie bei gelinder Wärme im Wasserbade.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt im Sinne der Zeichen

$$2Na_2S, 2PtS \{ PtS_2 + 2CuSO_4$$
$$= 2Na_2SO_4 + 2CuS, 2PtS \{ PtS_2.$$

Bei der Analyse derselben wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,570 Grm., durch Rösten an der Luft zersetzt, gaben 0,362 Grm. Platin und 0,100 Grm. Halb-Schwefelkupfer.

2) 0,274 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,410 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel

$$\overset{''}{Cu}S, \overset{''}{Cu}S, \overset{''}{Pt}S, \overset{''}{Pt}S \{ \overset{IV}{Pt}S_2.$$

		Berechuet		Gefunden	
				I	II
2 Cu	= 127,0	13,93	Proc.	14,03	—
3 Pt	= 592,2	64,99	»	63,51	—
6 S	= 192,0	21,08	»	—	20,55.
	911,2	100,00.			

Diese Kupfer-Verbindung bildet ein Aggregat schwach glänzender, dunkelblaugrauer Krystallnadeln, die wahre Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat sind. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmen sie wie Zunder unter Ausstofsung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zu einem schwarzgrauen Gemenge von metallischem Platin und Kupferoxyd.

An kochende Salzsäure und Salpetersäure geben sie unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung dunkel stahlgrauer Nadeln das Kupfer ab und selbst von kochendem Königswasser werden sie nur unvollständig zersetzt.

18. Bleiplatin-Sulfoplatinat.

Wird auf ähnliche Weise erhalten wie die vorige Verbindung unter Anwendung einer verdünnten Lösung von

neutralem Bleinitrat. Nachdem die Krystallchen sich gleichmäfsig dunkelschwarzgrau gefärbt haben, werden sie mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierbei scheint ein wenig des im Ueberschufs angewandten Bleinitrats hartnäckig zurückgehalten zu werden.

Da über die Zusammensetzung dieser Verbindung — nach ihrer Bildung zu urtheilen — kaum ein Zweifel bestehen konnte, so habe ich geglaubt, mich bei der Analyse auf eine Bleibestimmung beschränken zu dürfen.

0,445 Grm., unter Kohlensäure scharf getrocknet, gaben, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, 0,223 Grm. Bleisulfat.

Dieser Werth befindet sich mit der Formel

$$\overset{''}{Pb}S,\ \overset{''}{Pb}S,\ \overset{''}{Pt}S,\ \overset{''}{Pt}S\ \{\ \overset{IV}{Pt}S_2$$

in genügender Uebereinstimmung.

		Berechnet:	Gefunden:
2Pb =	415,0	34,58 Proc.	34,16
3Pt =	592,2	49,35 »	—
6S =	192,0	16,07 »	—
	1199,2.		

Die Verbindung bildet ein lockeres Aggregat dunkelschwarzgrauer, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen unter Auftreten von schwefliger Säure und unter Hinterlassung eines grauen Gemenges von Platin und Bleisulfat. Von Salzsäure wird sie selbst beim Sieden nur wenig angegriffen; kräftiger wirkt Salpetersäure ein, wobei ein Theil des Bleis gelöst wird, während ein anderer als Sulfat neben Schwefelplatin im Rückstande bleibt. Kochendes Königswasser greift die Verbindung energisch an, doch erfolgt auch hierbei nur schwierig völlige Lösung, da ein Theil des Schwefelplatins der Zersetzung hartnäckig widersteht.

19. Quecksilberplatin-Sulfoplatinat mit Quecksilberchlorid.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Kupfersulfat und Bleinitrat erfährt das frisch bereitete Dinatriumplatin-Sulfo-

platinat unter der Einwirkung einer mäfsig concentrirten Quecksilberchloridlösung: es verwandelt sich dabei ziemlich schnell in ein schwammartig aufgelockertes Haufwerk dünner, dunkelaschgrauer, fast glanzloser Nadeln.

Hierbei findet indefs nicht nur eine Vertretung des Natriums durch Quecksilber statt, sondern es wird zugleich etwas unzersetztes Quecksilberchlorid so fest gebunden, dafs es selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser der Verbindung nicht wieder entzogen werden kann. Die Menge desselben scheint gewissen Schwankungen unterworfen und theils von der Concentration der angewandten Lösung, theils von der Dauer ihrer Einwirkung abhängig zu seyn. Wendet man eine kaltgesättigte Quecksilberchloridlösung im Ueberschufs an und läfst man dieselbe so lange einwirken, bis die graue Krystallmasse hinsichtlich ihres Farbentons keine bemerkbare Veränderung mehr erleidet, so beobachtet man an dem Präparate eine Zusammensetzung, die sich der Formel

$$2\,HgS,\ 2\,\overset{II}{Pt}S \left\{ \overset{IV}{Pt}S_2 + 2\,HgCl_2 \right.$$

angenähert zeigt, ohne derselben indefs genau zu entsprechen.

1) 0,332 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen an der Luft 0,116 Grm. metall. Platin.

2) 0,332 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,088 Grm. Chlorsilber und 0,296 Grm. schwefelsaures Baryum.

Die obige Formel verlangt:			Gefunden:		
34,34	Proc.	Platin	34,94	Proc.	
46,32	»	Quecksilber	46,21	»	(Diff.)
8,22	»	Chlor	6,62	»	
11,12	»	Schwefel	12,23	»	
100,00.			100,00.		

Die Verbindung ist wie die unter 17 und 18 beschriebenen vollkommen luftbeständig. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt sie ein Sublimat, das neben Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber auch Quecksilberchlorür ent-

hält. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, läfst sie zunächst Chlorquecksilber entweichen, bei höherer Temperatur tritt unter Entwickelung von schwefliger Säure Verglimmung ein und der Glührückstand besteht aus reinem Platin, welches noch deutlich die Nadelform der ursprünglichen Krystalle erkennen läfst.

Von Salzsäure wird die Verbindung selbst in der Wärme nicht angegriffen; Königswasser wirkt zersetzend darauf ein, doch erfolgt auch nach lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Lösung.

Wie schon früher angegeben wurde, wirken auch neutrale Eisenoxydul-Manganoxydul-Cadmiumoxyd- und Zinkoxydlösungen auf das Dinatriumplatin Sulfoplatinat zersetzend ein unter Bildung von Sulfosalzen, die allem Anschein nach eine den oben beschriebenen entsprechende Zusammensetzung besitzen. Ich habe dieselben nicht näher untersucht, da sie ein besonderes Interesse nicht darbieten.

Durch neutrale Erdsalze dagegen wird das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat nicht zersetzt. Es erfolgt also Zersetzung nur durch die Salze solcher Metalle, die aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium gefällt werden.

Aufser den in den vorhergehenden Nummern beschriebenen existiren zahlreiche andere Verbindungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema

$$\overset{\prime\prime}{X}S, \overset{\prime\prime}{X}S, \overset{\prime\prime}{X}S, \overset{\prime\prime}{X}S \mid \overset{IV}{Z}S_2$$

unterordnen. Es hat sich z. B. gezeigt, dafs in den unter 12 und 13 besprochenen Platinverbindungen das Zinn durch Titan und (wenigstens in der Natriumverbindung) das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Aufserdem wird beim Zusammenschmelzen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder von Schwefelpalladium mit einem Ueberschufs von Schwefel und Pottasche eine prachtvolle blaue Palladium-Verbindung erhalten, die vielleicht derselben Reihe angehört, was indefs noch der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf.

Ich behalte mir vor, über diese sämmtlichen, zum Theil sehr schönen Verbindungen in den nächsten Abhandlungen zu berichten. Für jetzt wende ich mich zur Beschreibung eines Schwefelsalzes, das sich hinsichtlich seiner Constitution den unter 2 und 5 besprochenen Wismuthverbindungen an die Seite stellt.

20. Schwefelkalium - Schwefelthallium.

Diese schöne Verbindung wird mit Sicherheit und Leichtigkeit erhalten, wenn man 1 Theil Thalliumsulfat (oder auch Chlorthallium) mit 6 Theilen trocknem kohlensaurem Kalium und 6 Theilen Schwefel etwa 10 Minuten lang über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt, während das Kaliumpolysulfuret sich mit gelber Farbe löst, die neue Thalliumverbindung in Form eines dunkel cochenillerothen Krystallpulvers, das, wie schon bei mäfsiger Vergröfserung deutlich erkannt wird, aus lauter scharf ausgebildeten quadratischen Tafeln von gelbrother Farbe besteht. Dasselbe wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht völlig rein erhalten und hat nach dem Trocknen eine rothbraune Farbe.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,270 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter [1]) zersetzt, 0,400 Grm. Baryumsulfat und 0,288 Grm. Jodthallium.

2) 0,3335 Grm. (derselben Bereitung) wurden durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Ammoniak u. Schwefelammonium das Thallium gefällt und im Filtrat das

1) Es verdient bemerkt zu werden, dafs beim Behandeln dieser Schmelze mit heifsem Wasser sich etwas Thallium löst, während die Hauptmenge desselben als schwarzbraunes Peroxyd ungelöst bleibt. Es mufs also, nachdem aus dem wäfsrigen Auszuge der Schmelze die Schwefelsäure gefällt worden ist, aus dem Filtrat die kleine, darin enthaltene Thalliummenge auf geeignete Weise abgeschieden und zur Bestimmung gebracht werden.

Kalium als Sulfat bestimmt. Das Schwefelthallium wurde auf bekannte Weise in Jodthallium verwandelt. Es wurden erhalten 0,094 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,358 Grm. Jodthallium.

3) 0,436 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,124 Grm. schwefelsaures Kalium.

4) 0,307 Grm., durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,332 Grm. Jodthallium.

Diese Zahlen führen zu der Formel K_2S, Tl_2S_3, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Berechnet:	Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
K^2	= 78,26	12,74 Proc.	—	12,63	12,75	—
Tl_2	= 408,00	66,42 »	65,70	66,26	—	66,64
S_4	= 128,00	20,84 »	20,35	—	—	—
	614,26	100,00.				

Als typischer Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte der folgende gegeben werden:

$$\left.\begin{matrix} K \\ \overset{vi}{Tl_2} \\ K \end{matrix}\right\} S_4 \text{ oder vereinfacht: } \left.\begin{matrix} K \\ \overset{'''}{Tl} \end{matrix}\right\} S_2.$$

Die Structur der Verbindung könnte etwa in folgender Weise veranschaulicht werden:

$$\begin{matrix} & K & \\ & | & \\ & S & \\ & | & \\ S = & \overset{vi}{Tl_2} & = S \\ & | & \\ & S & \\ & | & \\ & K & \end{matrix}$$

Hiernach ist klar, dafs das Thallium in dieser Verbindung dreiwerthig und die Gruppe Tl_2 sechswerthig fungirt oder mit anderen Worten: dafs die Verbindung die dem schwarzen Thalliumperoxyd (Tl_2O_3) entsprechende Schwefelungsstufe (Tl_2S_3) enthält, die meines Wissens bis jetzt im isolirten Zustande nicht dargestellt ist.

Dem entsprechend verhält sich auch die Verbindung gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur. Wird dieselbe nämlich im Wasserstoffstrome erhitzt, so schmilzt sie zunächst zu einer schwarzbraunen Masse; bei weiter gesteigerter Hitze läfst sie nahezu die Hälfte ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff entweichen und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefelthallium.

0,4 Grm. Substanz gaben, nachdem das durch Wasserstoff daraus entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Auflösung von reinem Kupfernitrat geleitet war, bei der Zersetzung des Schwefelkupfers 0,018 Grm. Schwefel in Substanz und 0,162 Grm. schwefelsaures Baryum.

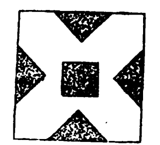
Die Hälfte vom Schwefelgehalte der Verbindung beträgt	Beobachteter Verlust an Schwefel
10,42 Proc.	10,05 Proc.

Die Wirkung des Wasserstoffs [illegible] verläuft also im Sinne der Zeichen

$$K_2S,\ Tl_2S_3 + 4H = 2H_2S + K_2S + Tl_2S.$$

Die Eigenschaften der Verbindung sind folgende: Rothbraunes, vollkommen gleichmäfsiges Krystallpulver, aus kleinen, scharf ausgebildeten, viereckigen Tafeln bestehend, die in sehr dünnen Schichten gelb oder gelbroth und durchsichtig erscheinen. Ueber die Form derselben hat Hr. G. Rose die Freundlichkeit gehabt, mir die folgende Notiz zu geben:

»Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige quadratische Tafeln von röthlichgelber Farbe; die kleineren sind ganz rein, die gröfseren enthalten in der



Mitte eine kleinere Tafel von dunklerer Farbe in gleicher Stellung und solche dunkleren Partien finden sich auch in der Mitte der Ränder wie in der nebenstehenden Zeichnung dargestellt ist.«

Die Krystallchen besitzen lebhaften Glanz und geben feingerieben ein rostbraunes Pulver. Ihr spec. Gewicht ist $= 4,263$.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und werden von Wasser nicht verändert. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie zu einem schwarzbraunen Fluidum, das selbst bei schwacher Rothgluth nur eine Spur Schwefel ausgiebt und das beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt. — An der Luft erhitzt, färben sie sich dunkelschwarzbraun und sinken fast plötzlich, ohne wirklich zu schmelzen, auf ein geringes Volumen zusammen. Hierbei findet eine partielle Oxydation statt, denn in dem wäfsrigen Auszuge der erkalteten Masse läfst sich Schwefelsäure nachweisen.

Durch Salzsäure wird die Verbindung, besonders schnell beim Erwärmen, unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Abscheidung eines Gemenges von Chlorthallium und Schwefel zersetzt; der ausgeschiedene Schwefel erscheint durch eine geringe Beimengung von unzersetztem Schwefelthallium lichtbraun gefärbt. Aehnlich ist das Verhalten gegen mäfsig concentrirte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt in der Wärme sofort Zersetzung unter Ausscheidung von gelbem Schwefel. Dagegen wirken Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung selbst in der Wärme nicht zersetzend ein.

Beim Uebergiefsen mit einer Auflösung von Silbernitrat erfahren die Krystallchen unter Aufnahme von Silber eine partielle Zersetzung; sie färben sich in Folge dessen zunächst oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse stahlblau, ohne dafs übrigens ihre Form eine Veränderung erleidet.

Hierbei findet indefs nicht, wie bei der unter I beschriebenen Eisenverbindung (K_2S, Fe_2S_3), ein Austausch von Silber gegen Kalium allein statt, sondern gleichzeitig gegen Thallium, denn läfst man auf eine bestimmte Quantität der Verbindung diejenige Silbermenge einwirken, die gerade hinreichen würde, das Kalium zu ersetzen, so findet man in der Lösung, sobald das Silber daraus verschwunden ist, nicht nur Kalium, sondern auch Thallium in deutlich nachweisbarer Menge.

Ganz anders als gegen ein schmelzendes Gemenge von Pottasche und Schwefel verhält sich das Thalliumsulfat gegen ein solches von Soda und Schwefel. Die Schmelze erscheint in diesem Falle nach dem Erkalten fast ganz homogen und amorph; dieselbe giebt auf Wasserzusatz ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das aber höchst unbeständig ist und sich in Berührung mit Luft und gröſseren Mengen von Wasser schnell tiefbraun färbt. Der ausgewaschene braune Rückstand, der an der Luft keine weitere Veränderung erleidet, scheint nur Thallium und Schwefel und zwar im Verhältniſs von 4 : 5 Atomen zu enthalten.

Ich werde bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Berlin, im April 1870.

XI. *Akustische Abstoſsung und Anziehung; von K. H. Schellbach.*

Wenn man glaubt die Wirkung von Atomen, die sie aufeinander aus sehr kleiner Entfernung ausüben, begreifen zu können, so muſs man auch zugeben, daſs Anziehung oder Abstoſsung der Materie sich auf sehr groſse Entfernungen erstrecken könne. Die magnetischen und elektrischen Wirkungen in die Ferne bedürfen dann keiner besonderen Erklärung und müssen nicht etwa durch Beihülfe eines Zwischenmittels hervorgerufen werden. Nichtsdestoweniger wäre es möglich, daſs Oscillationen des Aethers oder der Luft Erscheinungen der Anziehung oder Abstoſsung auf gröſsere Entfernungen hervorrufen.

Einige Versuche, die ich bereits im verflossenen Sommer anstellte und Hrn. Prof. Quincke zuerst mittheilte, scheinen diese Vermuthung zu bestätigen. Ich brachte näm-

lich die Flamme eines Stearinlichts fast in Berührung mit einer horizontal befestigten Stimmgabel. Sobald ich die Stimmgabel anstrich, wurde die Flamme ganz deutlich abgestofsen, so lange als die Gabel tönte. Befand sich die Flamme unter der Gabel, so wurde sie niedergedrückt und zu einer Scheibe abgeplattet. Aehnliche Erscheinungen zeigten vertical befestigte Klangscheiben und Orgelpfeifen. Eine Lichtflamme an die Mündung eines Resonanzkästchens mit einer Stimmgabel, die in der Secunde 512 einfache Schwingungen machte, wurde stark und immerwährend abgestofsen, so lange die Stimmgabel tönte. Bei stärkerem Tönen der Stimmgabel erlosch das Licht. Eine Gasflamme von einem Centimeter Länge, die aus einem engen Glasrohre strömte, spaltete sich an der Mündung des Kästchens in zwei Zungen. Der von Räucherkerzen aufströmende Rauch wurde ebenfalls abgestofsen.

Gleich im Anfang meiner Versuche bemerkte ich, dafs an Fäden hängende Holundermarkkugeln angezogen wurden, sowohl von einer tönenden Stimmgabel, als von vertical befestigten Klangscheiben. Von dem erwähnten Resonanzkästchen wurden leicht bewegliche Metallscheiben und Kugeln, selbst wenn die Massen 120 Gramm schwer waren und sich acht Centimeter weit von der Mündung befanden, deutlich angezogen und zur Berührung mit dem Kästchen gebracht.

Mehrere dieser Versuche habe ich bereits zu Ende des vorigen Sommersemesters Hrn. Geheimrath Magnus mitgetheilt, der die jungen Physiker, welche bei ihm arbeiteten, damit bekannt machte. Auch Hr. Prof. Poggendorff sah im December einige dieser Versuche bei mir. Es scheinen aber nicht alle Stimmgabeln diese Erscheinung in gleicher Stärke hervorzurufen, denn als ich im verflossenen Herbste dieselben Versuche mit anderen Apparaten ausführen wollte, mifslangen sie.

Wegen vieler Berufsgeschäfte bin ich bisher verhindert worden, meine Versuche fortzusetzen. Da ich aber aus No. 115

der *Proceedings of the Royal Society of London* ersehe, dafs Hr. Guthrie ähnliche Versuche angestellt hat, so finde ich mich jetzt zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlafst.

XII. *Ueber die durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit; von Dr. R. Most.*

Ist ein Muskel AB (Fig. 10 Taf. II), z. B. der *m. brachialis internus*, in der Contraction begriffen, um die Knochen AC und BC einander zu nähern, so ist das Drehungsmoment, welches derselbe ausübt, wegen des veränderlichen Abstandes CD des Muskels vom Gelenk C, selbst veränderlich; wichtiger als die Frage nach diesem Drehungsmoment, auf welches in den anatomischen Lehrbüchern aufmerksam gemacht wird [1]), erscheint uns die Frage danach, wie die in den Muskeln disponible Arbeit zur Verwendung komme. Bezeichnen wir die augenblickliche Länge des in der Contraction begriffenen Muskels AB mit u, so wird die Kraft K, welche er in diesem Zustande zu leisten fähig ist, offenbar eine Function von u seyn; da es sich hier nur um eine Schätzung handelt, soll die Kraft K in den nachfolgenden Rechnungen constant angenommen werden; für die unendlich kleine Contraction du ist die Arbeit gleich Kdu. Bezeichnet man nun die gröfste Länge des Muskels, bei welcher er also in keiner Weise tetanisirt ist, mit a, seine kleinste Länge, bei der er vollständig contrahirt ist, mit b, so ist die durch eine vollständige Contraction disponibel gemachte Arbeit: $\int_b^a K \cdot du = K(a-b)$; setzen wir voraus, dafs in dem Gelenk C eine Beugung von 180° möglich sey,

1) Vergl. Hermann Meyer, Physiologische Anatomie S. 155 u. 156.

so ergeben sich für die Entfernungen der Ansatzstellen A und B von dem Gelenk C die Gleichungen:

$$AC = \frac{a+b}{2} \qquad BC = \frac{a-b}{2}.$$

Zunächst soll nun die Verwendung der disponiblen Arbeit beurtheilt werden, unter der Voraussetzung, dafs die Anheftungsstelle A fixirt sey, und also nur der Knochen CB bewegt werde; die in B angreifende Kraft $K = BE$ wird in die beiden Componenten BF parallel mit BC, und BG senkrecht dazu zerlegt; da nun bei der Fixirung der Ansatzstelle A, d. h. des Knochens AC in der Richtung der Componente BF keine Bewegung, also auch keine Arbeit entstehen kann, andererseits aber Arbeit nicht verloren gehen kann, so mufs in diesem Falle die ganze disponible Arbeit zur Beugung verwendet werden. Man überzeugt sich davon auch in folgender Weise. Es ist:

$$BG = K \cdot \frac{DC}{BC},$$

verkleinert sich nun $\angle ACB = \varphi$ durch Contraction des Muskels um $d\varphi$, so macht der Punkt B in der Richtung BG den Weg $BC \cdot d\varphi$; die in B geleistete Arbeit ist also $K \cdot DC \cdot d\varphi$; nun ist aber

$$DC = \frac{AC \cdot BC \cdot \sin\varphi}{\sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos\varphi}}$$

also

$$DC \cdot d\varphi = d \cdot \sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos\varphi} = du,$$

also ist die in B geleistete Arbeit gleich der durch Contraction disponibel gemachten Arbeit $K \cdot du$. Der günstigste Fall für die Beugungsarbeit ist also der, dafs einer der Knochen vollkommen fixirt ist; findet das nicht statt, sondern bewegt sich etwa der Knochen AC um ein oberes Gelenk H, so tritt auch in der Richtung der Componente BF Bewegung ein und ein Theil der disponiblen Arbeitskraft wird hier verwendet. Bildet HC (Fig. 11 Taf. II) mit einer festen Axe HX den Winkel ψ, so verändere sich dieser um $d\psi$, während gleichzeitig der Winkel φ um $d\varphi$ geändert wird. Bei der Contraction des Muskels greift in A

und B die Kraft K an als AH und BE; bezeichnet man die Winkel bei A und B mit α und β, so sind die Componenten der Kraft BE zu bestimmen durch die Gleichungen $BG = K.\sin\beta$ und $BF = K.\cos\beta$; BG bewirkt die Bewegung des Knochens CB; BF denke man sich nach C als CL verlegt und parallel und senkrecht zu AC in CM und CN zerlegt, so wirkt $CN = K.\cos\beta.\sin\varphi$ auf den Knochen HC, während gleichzeitig in A die Componente $AC = K.\sin\alpha$ angreift. Um nun die Wege der Angriffspunkte in der Richtung dieser Kräfte zu bestimmen, denke man sich zunächst mit constantem φ den Winkel ψ um $d\psi$ geändert, so dafs HCB in die Lage HC_1B_1 übergeht und dann erst trete die Veränderung von φ um $d\varphi$ ein. Für die auf den Knochen HC verwendete Arbeit A_1 erhält man somit:

$$1)\quad dA_1 = K.\cos\beta.\sin\varphi.HC.d\psi - K.\sin\alpha.HA.d\psi;$$

um nun die Projection von BB_1 auf BG zu bestimmen, verlängere man BC und B_1C_1 bis zum gemeinsamen Schnitt in P, dann überzeugt man sich leicht, dafs der $\angle P = d\psi$ ist; macht man also CB_2 gleich und parallel C_1B_1, so ist $BB_2 = CB.d\psi$ und $B_2B_1 = CC_1 = HC.d\psi$; danach ergiebt sich für die auf CB verwendete Kraft A_2:

$$1_a)\quad dA_2 = K.\sin\beta[-BCd\varphi - BC.d\psi + \cos\varphi.HC.d\psi];$$

nennt man die Gesammtarbeit A, so ist:

$$dA = dA_1 + dA_2 = -K.\sin\beta.BC.d\varphi = -K.du,$$

wie es seyn mufs. — Um die Anwendung der Gleichungen 1) und 1_a) zu zeigen, soll die Vertheilung der Arbeitskraft auf beide Knochen bestimmt werden unter der Voraussetzung, dafs sich der Muskel AB selbst parallel bleibe, dann ist $d\psi = d\alpha$, also, indem man für die sinus von β und φ bekannte Werthe einsetzt:

$$2)\quad \begin{cases} dA_1 = K.\cos\beta.\dfrac{HC}{BC}.u.\sin\alpha.d\alpha - K.HA.\sin\alpha.d\alpha \\ dA_2 = -Kdu - K.AC.\sin\alpha.d\alpha \\ \qquad\qquad + K.\dfrac{HC.AC}{BC}\cos\varphi.\sin\alpha.d\alpha; \end{cases}$$

führt man durch die Gleichungen:

$$d \,.\, \cos\alpha = \frac{1}{2AC}\left(1 - \frac{ab}{u^2}\right) du$$

$$\cos\beta = \frac{u^2 - ab}{2uBC} \qquad \cos\varphi = \frac{AC^2 + BC^2 - u^2}{2AC \,.\, BC}$$

die Ausdrücke auf u und integrirt, entsprechend der Kraftentwicklung von a bis b, so erhält man:

$$3) \quad \begin{aligned} A_1 &= \frac{K}{3} \,.\, \frac{HC}{AC}(a - b) \\ A_2 &= K(a - b) - \frac{K}{3} \,.\, \frac{HC}{AC}(a - b); \end{aligned}$$

liegt also die Ansatzstelle A dem Gelenk H nahe, so dafs man $\frac{HC}{AC}$ gleich 1 setzen kann, so wird $\frac{1}{3}$ der disponiblen Arbeitskraft auf den ersten Knochen HC, $\frac{2}{3}$ auf den zweiten verwandt.

Bei diesen Rechnungen ist vorausgesetzt, dafs die Knochen bei ihrer Bewegung, wie eine Maschine im umkehrbaren Procefs, nur Widerstände finden, welche den wirkenden Kräften gleich sind oder doch nur unendlich wenig von ihnen verschieden sind. Freilich erscheinen die wirkenden Kräfte wenig constant, so durchläuft z. B. das Drehungsmoment, welches den Knochen BC (Fig. 10 Taf. II) beugt, die Werthe von Null bis $K \,.\, BC = K \,.\, \frac{a-b}{2}$. Berechnet man aber den Durchschnitt aller Drehungsmomente:

$$\frac{K\int_a^b DC \,.\, du}{\int_a^b du} = \frac{K}{2(a-b)}\int_a^b \sqrt{(a^2 - u^2)(u^2 - b^2)}\,\frac{du}{u} = \frac{\pi}{4}\,\frac{K}{2}(a - b),$$

so erkennt man, dafs derselbe dem Maximum sehr nahe liegt; berücksichtigt man nun noch, dafs der Apparat bei Arbeitsverrichtungen selten aus der vollen Strecklage seine Bewegung beginnt und ebenso wenig in die letzte Beugelage übergeht, dafs überhaupt die Knochendicke die Minimalwerthe des Drehungsmomentes gar nicht eintreten läfst, so erkennt

man, dafs der Muskel, welcher bei seiner Contraction die Kraft K entwickelt, fähig ist, annähernd einen Widerstand mit dem Drehungsmoment $\frac{\pi}{8}K(a-b)$ zu überwinden.

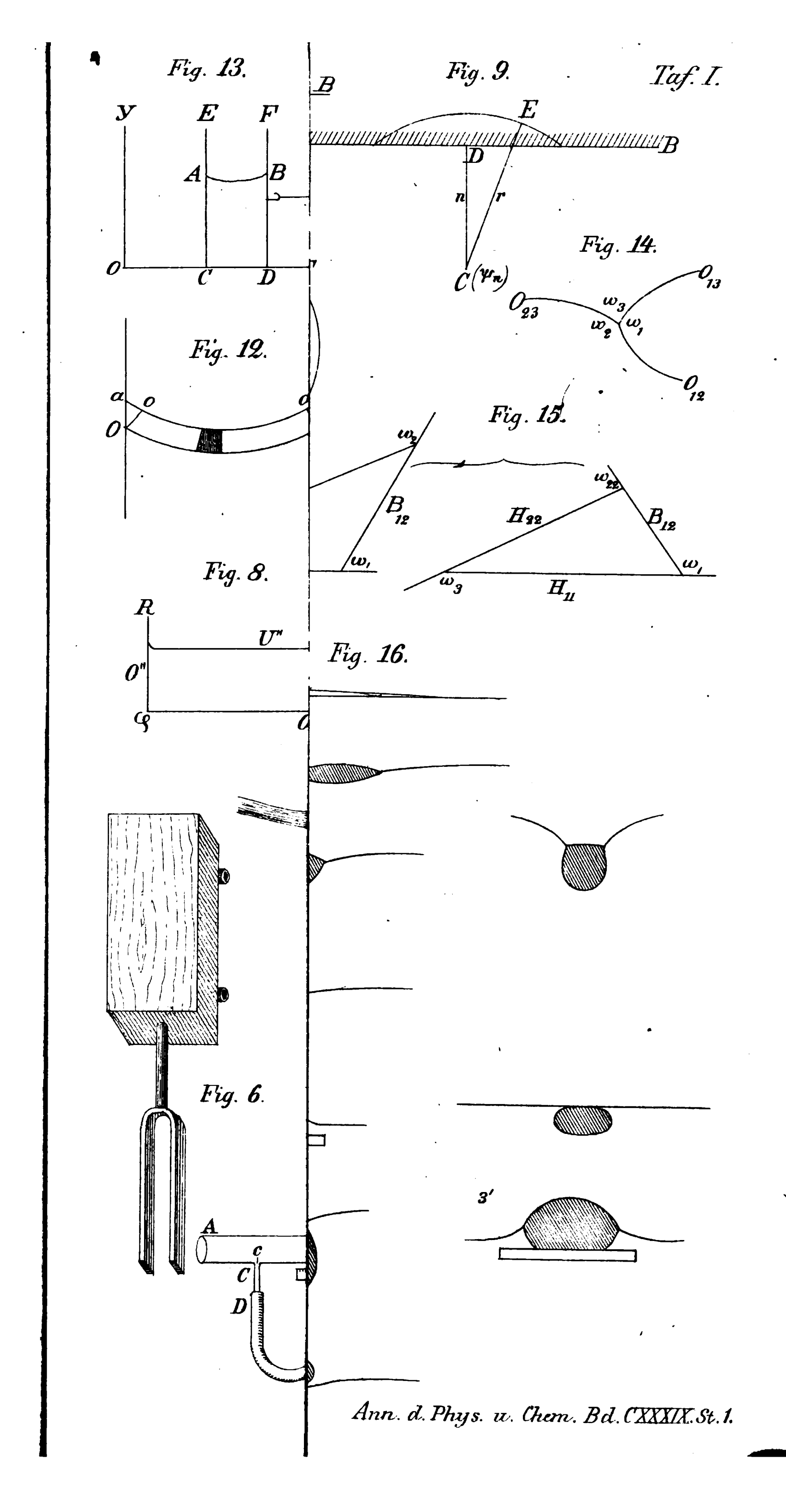
Nekrolog.

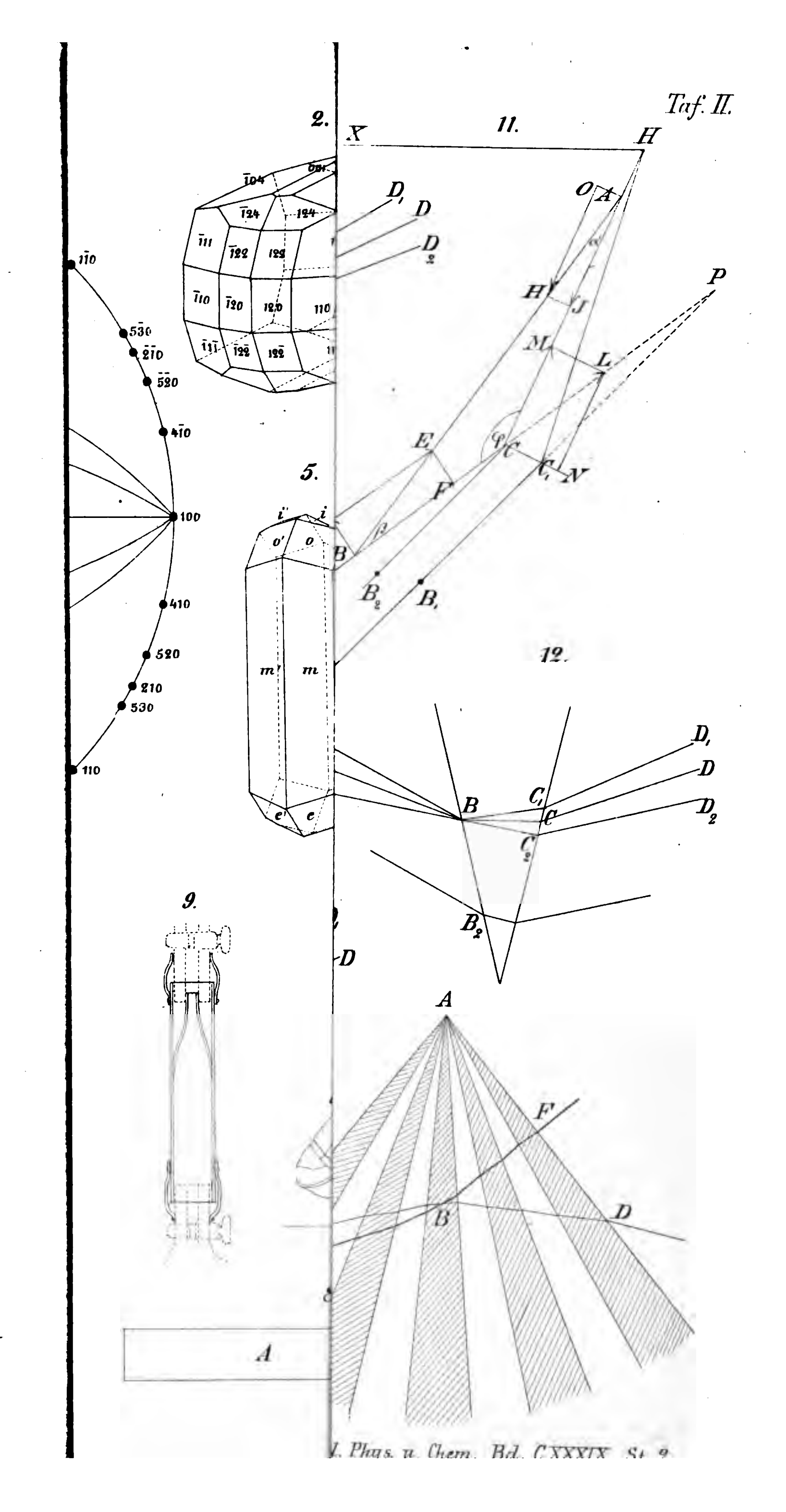
Abermals haben Physik und Chemie, haben diese Annalen einen herben Verlust erlitten, der auch in weiten Kreisen empfunden werden wird. Gustav Magnus, noch einer jener Männer, die aus der Schule von Berzelius hervorgegangen sind, ist leider, nach mehr als 40jähriger ruhmvoller Thätigkeit für beide Wissenschaften, am 4ten dieses Monats einer langwierigen und schmerzhaften Krankheit zum Opfer gefallen. Wer dem Verewigten näher gestanden hat, wer da weifs, wie viel er, neben seinen eigenen gediegenen Forschungen, zur Förderung und Belebung des physikalischen Studiums in Berlin beigetragen hat und ohne Zweifel auch fernerhin noch beigetragen haben würde, der wird mit einstimmen in die gerechten Klagen seiner zahlreichen Freunde und Schüler, denen er viel, viel zu früh entrissen worden ist. Gleichwie er durch die Humboldt's-Stiftung, die hauptsächlich sein Werk ist, dem grofsen Naturforscher ein immerwährendes Denkmal errichtet hat, so wird auch sein Name für immer in der Wissenschaft fortleben, und denen ein Vorbild seyn, die berufen werden mögen, die durch seinen Tod eingetretene sehr fühlbare Lücke auszufüllen.

Berlin, 24. April 1870.

Poggendorff.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

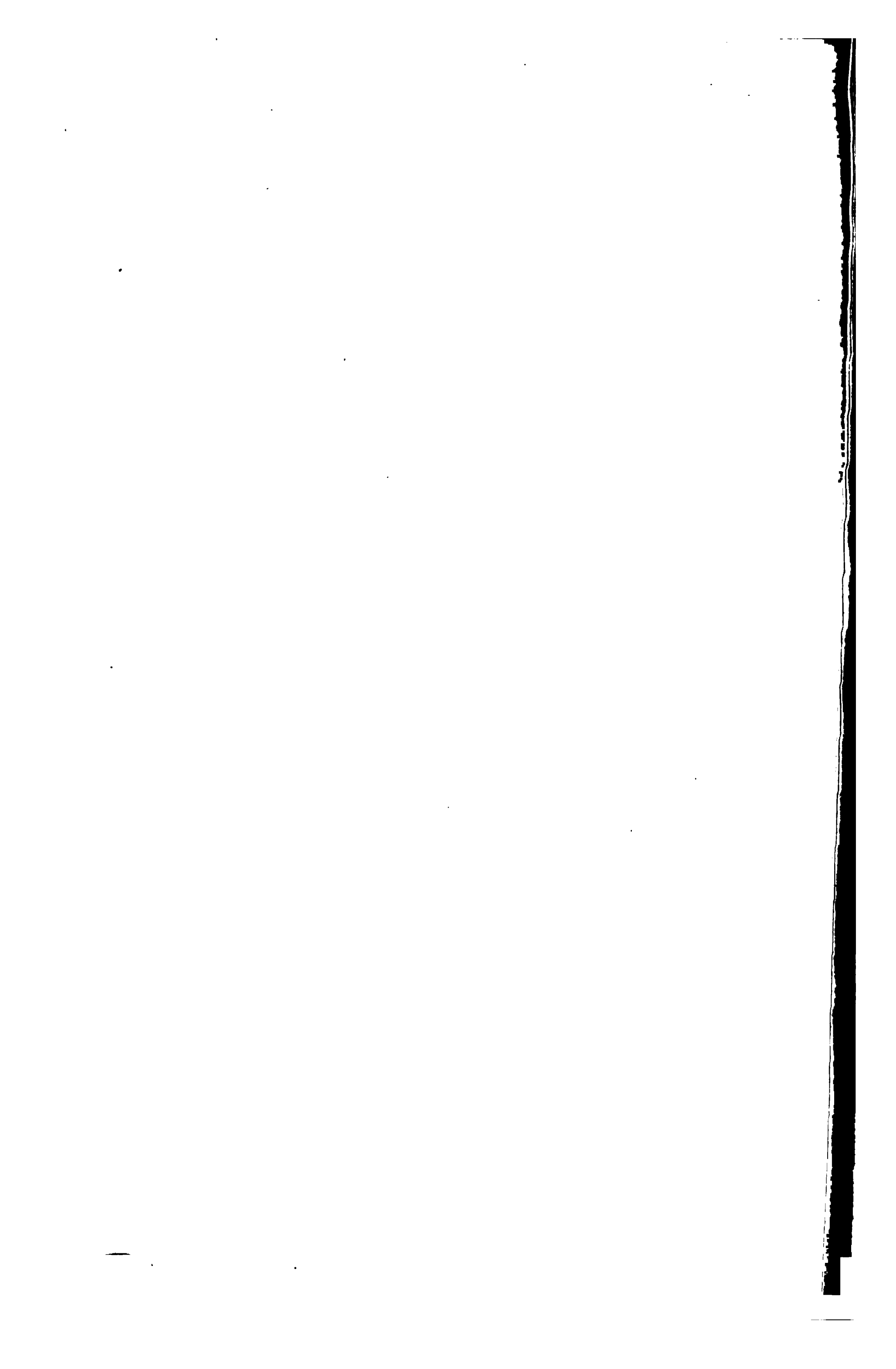

Fig. 13.
Taf. I.
Y
E
F
A
B
O
C
D
Fig. 9.
E
B
D
n
r
Fig. 14.
Fig. 12.
a
o
O
Fig. 15.
Fig. 8.
R
U"
O"
Fig. 16.
3'
Fig. 6.
A
c
C
D

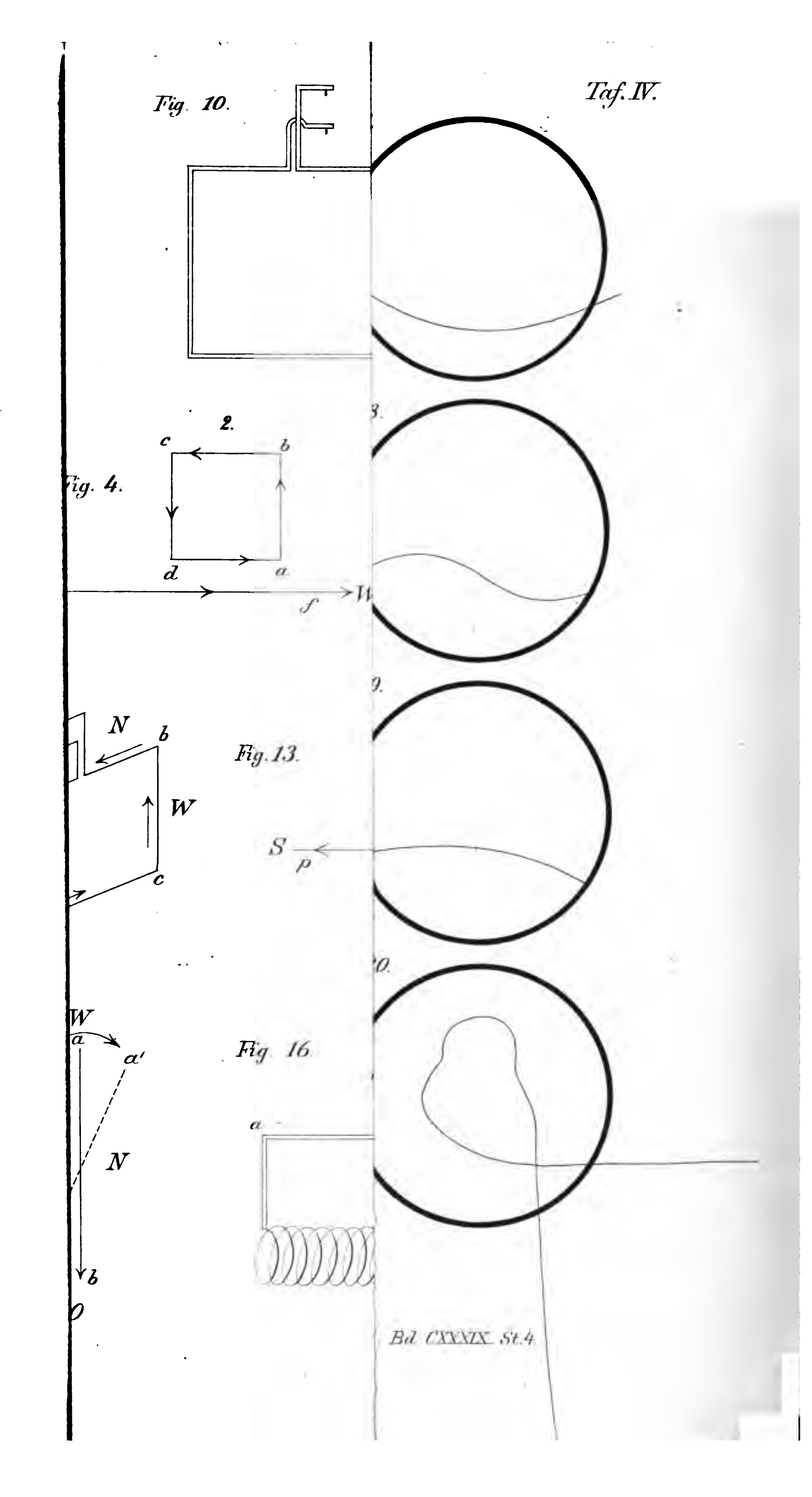


2.
11.
5.
9.
12.
X
H
O A
D,
D
D2
H
J
P
M
L
E
C
C, N
F
B
B2
B,
1̄10
5̄30
2̄10
5̄20
4̄10
100
410
520
210
530
110
1̄04
1̄24
124
1̄11
1̄22
122
1̄10
1̄20
120
110
1̄1̄1̄
1̄2̄2̄
12̄2̄
i'
i
o'
o
m'
m
e'
e
C,
C
C2
A
F
B
D

Fig. 7.

Fig. 8.





Taf. IV.
Fig. 10.
2.
c
b
Fig. 4.
d
a
f
W
8.
9.
N
b
W
c
Fig. 13.
S
p
0.
W
a
a′
N
b
O
Fig. 16
a
Bd. CXXXIX. St. 4.

